



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q67606

Yoichi HOSOYA, et al.

Allowed: April 08, 2004

Appln. No.: 10/034,607 ✓

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 2302

Examiner: Geraldine Letscher

Filed: January 03, 2002

For: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC LIGHTSENSITIVE MATERIAL

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

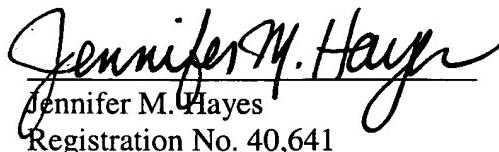
MAIL STOP ISSUE FEE

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,


Jennifer M. Hayes
Registration No. 40,641

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2001-000800
JAPAN 2001-374801

Date: July 8, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

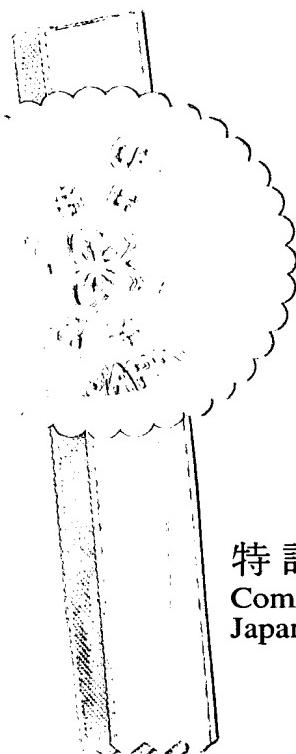
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2001年 1月 5日
Date of Application:

出願番号 特願 2001-000800
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP 2001-000800]

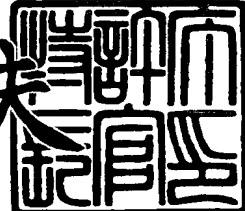
出願人 富士写真フィルム株式会社
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2004年 6月21日

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 A000007465
【提出日】 平成13年 1月 5日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03C 1/08
G03C 7/305
【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料
【請求項の数】 9
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 細谷 陽一
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 守本 潔
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 稲葉 正
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100058479
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴江 武彦
【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】**【識別番号】** 100084618**【弁理士】****【氏名又は名称】** 村松 貞男**【選任した代理人】****【識別番号】** 100068814**【弁理士】****【氏名又は名称】** 坪井 淳**【選任した代理人】****【識別番号】** 100092196**【弁理士】****【氏名又は名称】** 橋本 良郎**【選任した代理人】****【識別番号】** 100091351**【弁理士】****【氏名又は名称】** 河野 哲**【選任した代理人】****【識別番号】** 100088683**【弁理士】****【氏名又は名称】** 中村 誠**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 011567**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9800696**【プルーフの要否】** 要

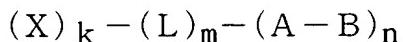
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)の化合物を含み、かつ現像主薬酸化体とのカップリング後に実質的に色素に寄与しない化合物を生成する下記一般式(II)または(III)で表される写真性有用基放出化合物を少なくとも1種含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



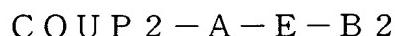
式中、XはN、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、SおよびOからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。kおよびmは各々独立して0～3の整数を表し、nは1もしくは2を表す。

一般式(II)



式中、COUP1は現像主薬酸化体とのカップリング反応によりB1を放出するとともに水溶性もしくはアルカリ可溶性の化合物を生成するカプラー残基を表す。B1はCOUP1のカップリング位で連結する写真性有用基もしくはその前駆体をあらわす。

一般式(III)

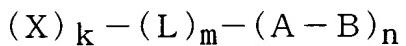


式中、COUP2は現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、Aは、COUP2と現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4及至8員の環形成を伴ってB2を放出させることが可能な2価の連結基または単結合を表し、COUP2のカップリング

位でCOUP2と結合してもよいし、COUP2のカップリング位以外でCOUP2と結合してもよい。B2は写真性有用基またはその前駆体を表す。

【請求項2】 支持体上に少なくとも一層の乳化分散物を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)の化合物を含み、かつ該乳化分散物の臨界ミセル濃度が 4.0×10^{-3} モル/リットル以下である界面活性剤を該感光性層の0.01質量%以上含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

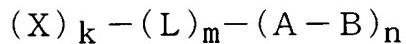


式中、XはN、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、SおよびOからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。kおよびmは各々独立して0～3の整数を表し、nは1もしくは2を表す。

【請求項3】 前記の乳化分散物が、誘電率が7.0以下の高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする請求項2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項4】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)の化合物を含み、かつする該ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤が増感色素を含有し、該増感色素の1モル%以上50モル%以下の一般式(IV)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)

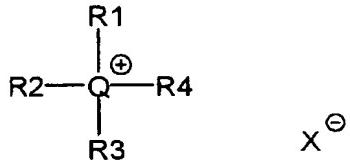


式中、XはN、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、SおよびOからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。kおよびmは各々独立して

0～3の整数を表し、nは1もしくは2を表す。

一般式(IV)

【化1】

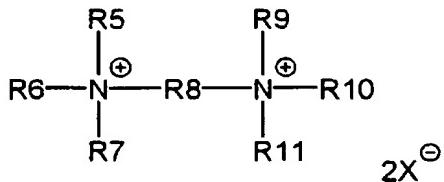


式中、QはN又はP原子を表す。R1、R2、R3、R4は各々、アルキル、アリール、複素環を表すが、R1、R2、R3、R4はこの内の二つが連結して飽和環を形成してもよく、あるいはR1、R2、R3、R4はこの内の三つが共同で不飽和環を形成してもよい。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは存在しない。

【請求項5】 前記の一般式(IV)で表される化合物が一般式(V)で表されることを特徴とする請求項4に記載のハロゲン化銀感光材料。

一般式(V)

【化2】



式中、R5、R6、R7は各々、アルキル、アリール、複素環を表すが、R5、R6、R7はこの内の二つが共同で飽和環を形成してもよく、あるいはR5、R6、R7は三つが共同で不飽和環を形成してもよい。R8はアルキレン、アリーレン、-O-、-S-、-CO₂-を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。ただし、-O-、-S-、-CO₂-はそれぞれアルキレンあるいはアリーレンと隣接して連結する。R9、R10、R11はR5、R6、R7と同義である。Xは一般式(IV)でのXと同義である。

【請求項6】 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の

50%以上が下記の(a)ないし(d)を満たすことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- (a) 平行な主平面が(111)面
- (b) アスペクト比が2以上
- (c) 転位線を1粒子当たり少なくとも10本以上を含む
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子

【請求項7】 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が下記の(a)、(d)および(e)を満たすことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- (a) 平行な主平面が(111)面
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子
- (e) 六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部および／または側面部および／または主平面に1粒子当たり少なくとも1個のエピタキシャル接合を有する

【請求項8】 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が下記の(d)、(f)および(g)を満たすことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子
- (f) 平行な主平面が(100)面
- (g) アスペクト比が2以上

【請求項9】 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が(g)、(h)および(i)を満たすことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- (g) アスペクト比が2以上
- (h) 平行な主平面が(111)面もしくは(100)面
- (i) 少なくとも80モル%の塩化銀を含有する平板状ハロゲン化銀粒子

【発明の詳細な説明】

【0001】**【発明の属する技術分野】**

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関する。更に詳しくは、高感度で低被りであるハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

ハロゲン化銀写真感光材料は、主に支持体上に感光性のハロゲン化銀粒子を含んだ分散媒を含んである。ハロゲン化銀感光材料の感度を高めるために膨大な研究が行われてきた。ハロゲン化銀感光材料の感度を高くするために、ハロゲン化銀粒子固有の感度を高めることが非常に重要であり、ハロゲン化銀粒子ハロゲン化銀固有の感度を高めるために様々な方法が用いられている。例えば、イオウ、金および第VIII族金属化合物などの化学増感剤による高感度化、イオウ、金および第VIII族金属化合物などの化学増感剤とそれらの増感効果を促進させる添加剤との組み合わせによる高感度化、およびハロゲン化銀乳剤種により増感効果をもつ添加剤の添加による高感度化などが行われている。これらに関しては、例えばリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されている。さらに、ハロゲン化銀粒子を還元増加する方法も感度を高める手段として用いられている。ハロゲン化銀粒子の還元増感に関しては例えば米国特許第2,518,698号、同第3,201,254号、同第3,411,917号、同第3,779,777号、同第3,930,867号に記載されており、還元剤の使用方法に関しては、例えば特公昭57-33572、同58-1410、特開昭57-179835に記載されている。また、最近になって米国特許第5,747,235、同5,747,236、欧州特許第786692A1、同893731A1、同893732A1、およびWO99/05570に記載されたような、電子供与基と脱離基からなる有機電子供与化合物を用

いた増感技術が報告されている。この方法は、これまでにない新しい増感技術であり高感度化に有効である。ただし、この化合物を用いると高感度化はするものの、同時に被り(D_{min})が高くなるという欠点があり改善が強く要望されていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術の有する課題を解決するものであり、高感度でかつ被りの低いハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0004】

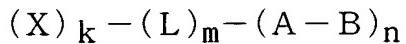
【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記手段によって達成することが出来た。

【0005】

(1) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)の化合物を含み、かつ現像主薬酸化体とのカップリング後に実質的に色素に寄与しない化合物を生成する下記一般式(II)または(III)で表される写真性有用基放出化合物を少なくとも1種含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



式中、XはN、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、SおよびOからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。kおよびmは各々独立して0～3の整数を表し、nは1もしくは2を表す。

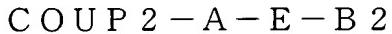
一般式(II)



式中、COUP₁は現像主薬酸化体とのカップリング反応によりB₁を放出するとともに水溶性もしくはアルカリ可溶性の化合物を生成するカプラー残基を表す。B₁はCOUP₁のカップリング位で連結する写真性有用基もしくはその前駆

体をあらわす。

一般式(III)

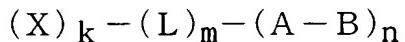


式中、COUP₂は現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、Aは、COUP₂と現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4及至8員の環形成を伴ってB₂を放出させることが可能な2価の連結基または単結合を表し、COUP₂のカップリング位でCOUP₂と結合してもよいし、COUP₂のカップリング位以外でCOUP₂と結合してもよい。B₂は写真性有用基またはその前駆体を表す。

【0006】

(2) 支持体上に少なくとも一層の乳化分散物を含有する感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)の化合物を含み、かつ該乳化分散物の臨界ミセル濃度が 4.0×10^{-3} モル／リットル以下である界面活性剤を該感光性層の0.01質量%以上含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式(I)



式中、XはN、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、SおよびOからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。kおよびmは各々独立して0～3の整数を表し、nは1もしくは2を表す。

【0007】

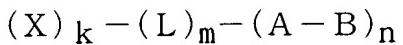
(3) 前記の乳化分散物が、誘電率が7.0以下の高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする(2)項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0008】

(4) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲ

ン化銀写真感光材料において、下記一般式(I)の化合物を含み、かつする該ハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤が増感色素を含有し、該増感色素の1モル%以上50モル%以下の一般式(IV)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

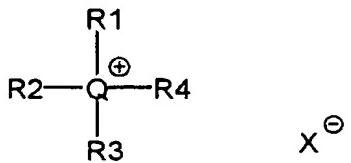
一般式(I)



式中、XはN、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有するハロゲン化銀吸着基または光吸収基を表す。LはC、N、SおよびOからなる群から選択される少なくとも1つの原子を有する2価の連結基を表す。Aは電子供与基を表し、Bは脱離基または水素原子を表し、酸化後、脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。kおよびmは各々独立して0～3の整数を表し、nは1もしくは2を表す。

一般式(IV)

【化3】



式中、QはN又はP原子を表す。R1、R2、R3、R4は各々、アルキル、アリール、複素環を表すが、R1、R2、R3、R4はこの内の二つが連結して飽和環を形成してもよく、あるいはR1、R2、R3、R4はこの内の三つが共同で不飽和環を形成してもよい。Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは存在しない。

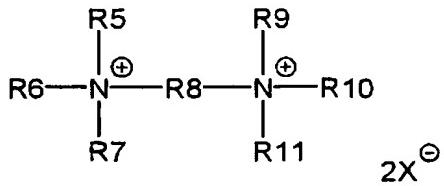
【0009】

(5) 前記の一般式(IV)で表される化合物が一般式(V)で表されることを特徴とする(4)項に記載のハロゲン化銀感光材料。

【0010】

一般式(V)

【化4】



式中、R5、R6、R7は各々、アルキル、アリール、複素環を表すが、R5、R6、R7はこの内の二つが共同で飽和環を形成してもよく、あるいはR5、R6、R7は三つが共同で不飽和環を形成してもよい。R8はアルキレン、アリーレン、-O-、-S-、-CO₂-を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。ただし、-O-、-S-、-CO₂-はそれぞれアルキレンあるいはアリーレンと隣接して連結する。R9、R10、R11はR5、R6、R7と同義である。Xは一般式(IV)でのXと同義である。

【0011】

(6) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が下記の(a)ないし(d)を満たすことを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- (a) 平行な主平面が(111)面
- (b) アスペクト比が2以上
- (c) 転位線を1粒子当たり少なくとも10本以上を含む
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子。

【0012】

(7) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が下記の(a)、(d)および(e)を満たすことを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

- (a) 平行な主平面が(111)面
- (d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子
- (e) 六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部および/または側面部および/または主平

面部に1粒子当たり少なくとも1個のエピタキシャル接合を有する。

【0013】

(8) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が下記の(d)、(f)および(g)を満たすことを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(d) 塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子

(f) 平行な主平面が(100)面

(g) アスペクト比が2以上。

【0014】

(9) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が(g)、(h)および(i)を満たすことを特徴とする(1)ないし(5)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(g) アスペクト比が2以上

(h) 平行な主平面が(111)面もしくは(100)面

(i) 少なくとも80モル%の塩化銀を含有する平板状ハロゲン化銀粒子。

【0015】

(10) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がさらに下記の(j)、(k)および(m)を満たすことを特徴とする(6)ないし(9)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(j) ハロゲン化銀粒子の投影面積径が $2\mu\text{m}$ 以上

(k) アスペクト比が10以上

(m) 個々の粒子の平均AgI含有量が5モル%以上。

【0016】

(11) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がさらに下記の(j)を満たし、前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の80%以上が粒子投影部の中心から50%以内に転位線が存在しない粒子であることを特徴とする(6)項または(7)項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(j) ハロゲン化銀粒子の投影面積径が 2 μ m 以上。

【0017】

(12) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50% 以上が、粒子の形成時に沃化物イオン放出剤を用いて沃化物イオンを急激に生成せしめながら形成する工程を含む製法により調製されたものであることを特徴とする (6) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0018】

(13) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50% 以上が、粒子の形成時にその形成が行われている容器中に沃化銀微粒子を添加する工程を含む製法により調製されたものであることを特徴とする (6) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0019】

(14) 前記の沃化銀微粒子の形成がハロゲン化銀粒子形成の行われている反応容器外で形成されることを特徴とする (13) 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0020】

(15) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50% 以上が、粒子の形成時に、少なくとも全銀量の 30% の粒子形成が該ハロゲン化銀粒子の存在する容器中にそれとは別の容器で形成されたハロゲン化銀微粒子を添加することにより行われることを特徴とする (6) ないし (9) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0021】

(16) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀粒子の全投影面積の 50% 以上が還元増感された乳剤であることを特徴とする (6) ないし (15) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0022】

(17) 前記の感光性層に含まれるハロゲン化銀乳剤が分子量 28 万以上の成分を 20% 以上含むゼラチンを含有することを特徴とする (6) ないし (15) のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0023】

【発明の実施の態様】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明におけるハロゲン化銀乳剤は、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、等が好ましい。ハロゲン化銀粒子の形態としては、八面体、立方体、十四面体の如き正常晶でも良いが、平板状粒子がより好ましい。

【0024】

まず本発明に関する第1の乳剤であるハロゲン化銀粒子が平行な主平面が（111）面である塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子について説明する。

【0025】

この乳剤は対向する（111）主平面と該主平面を連結する側面からなる。平板粒子乳剤は沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀より成る。塩化銀を含んでも良いが、好ましくは塩化銀含率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下もしくは、0モル%である。沃化銀含有率については、40モル%以下、好ましくは20モル%以下である。沃化銀含有率および臭化銀含有率は、それぞれ0.5モル%以上が好ましい。

【0026】

沃化銀含有率に拘わらず、粒子間の沃化銀含量の分布の変動係数は20%以下が好ましく、特に10%以下が好ましい。

沃化銀分布について粒子内で構造を有していることが好ましい。この場合、沃化銀分布の構造は2重構造、3重構造、4重構造さらにはそれ以上の構造があり得る。また、粒子内部で沃化銀含有量が連続的に変化していても良い。

【0027】

全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の粒子で占められる。ここで平板粒子の投影面積ならびにアスペクト比は参照用のラテックス球とともにシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から測定することができる。平板粒子は上から見た時に、通常6角形、3角形もしくは円形状の形態をしているが、該投影面積と等しい面積の円の直径を厚みで割った値がアスペクト比で

ある。平板粒子の形状は6角形の比率が高い程好ましく、また、6角形の各隣接する辺の長さの比は1:2以下であることが好ましい。

【0028】

平板粒子は、投影面積径で0.1μm以上20.0μm以下が好ましく、0.2μm以上10.0μm以下がさらに好ましい。投影面積径とは、ハロゲン化銀粒子の投影面積と等しい面積の円の直径である。また、平板粒子の厚みは、0.01μm以上0.5μm以下、好ましくは0.02μm以上0.4μm以下が好ましい。平板粒子の厚みとは二つの主平面の間隔である。球相当径では0.1μm以上5.0μm以下が好ましく、0.2μm以上3μm以下がさらに好ましい。球相当径とは、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径である。また、個々の粒子のアスペクト比は、1以上100以下が好ましく、2以上50以下がさらに好ましい。アスペクト比とは粒子の投影面積径をその粒子の厚みで割った値である。

【0029】

本発明に関する第1および第2の乳剤が含有するハロゲン化銀粒子は単分散性であることが好ましい。本発明に関する第1および第2の乳剤が含有する全ハロゲン化銀粒子の球相当径の変動係数は30%以下、好ましくは25%以下である。また、平板状粒子の場合は投影面積径の変動係数も重要であり、本発明の全ハロゲン化銀粒子の投影面積径の変動係数は30%以下であることが好ましく、より好ましくは25%以下であり、更に好ましくは20%以下である。また、平板状粒子の厚みの変動係数は、30%以下が好ましく、より好ましくは25%以下であり、更に好ましくは20%以下である。変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の投影面積径の分布の標準偏差を平均投影面積径で割った値、もしくは、個々のハロゲン化銀平板状粒子の厚みの分布の標準偏差を平均厚みで割った値である。

【0030】

本発明に関する第1および第2の乳剤が含有する平板粒子の双晶面間隔は米国特許第5,219,720号に記載のように0.012μm以下にしたり、特開平5-249585号に記載のように(111)主平面間距離／双晶面間隔を1

5以上にしても良く、目的に応じて選んで良い。

【0031】

アスペクト比が高い程、著しい効果が得られるので、平板粒子乳剤は全投影面積の50%以上が好ましくはアスペクト比5以上の粒子で占められることが好ましい。さらに好ましくはアスペクト比8以上である。アスペクト比があり大きくなりすぎると、前述した粒子サイズ分布の変動係数が大きくなる方向になるために、通常アスペクト比は100以下が好ましい。

【0032】

平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967) やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972) に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないよう注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主平面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0033】

転位線の数は、好ましくは1粒子当たり平均10本以上である。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに、数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。

【0034】

転位線は、例えば平板粒子の側面近傍に導入することができる。この場合転位は側面にはほぼ垂直であり、平板状粒子の中心から辺（側面）までの距離の長さのx %の位置から始まり側面に至るように転位線が発生している。このxの値は好ましくは10以上100未満であり、より好ましくは30以上99未満であり、最も好ましくは50以上98未満である。この時、この転位線の開始する位置を結んでつくられる形状は粒子形と相似に近いが、完全な相似形ではなく、ゆがむことがある。この型の転位数は粒子の中心領域には見られない。転位線の方向は結晶学的におおよそ(211)方向であるがしばしば蛇行しており、また互いに交わっていることもある。

【0035】

また平板粒子の側面近傍の全域に渡ってほぼ均一に転位線を有していても、側面近傍の局所的な位置に転位線を有していてもよい。すなわち六角形平板ハロゲン化銀粒子を例にとると、6つの頂点の近傍のみに転位線が限定されていてよいし、そのうちの1つの頂点近傍のみに転位線が限定されていてよい。逆に6つの頂点近傍を除く辺のみに転位線が限定されていることも可能である。

【0036】

また平板粒子の平行な2つの主平面の中心を含む領域に渡って転位線が形成されてもよい。主平面の全域に渡って転位線が形成されている場合には転位線の方向は主平面に垂直な方向から見ると結晶学的におおよそ(211)方向の場合もあるが(110)方向またはランダムに形成されている場合もあり、さらに各転位線の長さもランダムであり、主平面上に短い線として観察される場合と、長い線として辺(外周)まで到達して観察される場合がある。転位線は直線のこともあれば蛇行していることが多い。また、多くの場合互いに交わっている。

【0037】

転位線の位置は以上のように側面近傍または主平面上または局所的な位置に限定されていても良いし、これらが組み合わされて、形成されていても良い。すなわち、側面近傍と主平面上に同時に存在していても良い。

【0038】

この平板粒子乳剤の粒子表面のヨウ化銀含有量は、好ましくは10モル%以下

で、特に好ましくは5モル%以下である。本発明の粒子表面のヨウ化銀含有量はXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて測定される。ハロゲン化銀粒子表面付近のヨウ化銀含量の分析に使用されるXPS法の原理に関しては、相原らの、「電子の分光」（共立ライブラリー16、共立出版発行、昭和53年）を参考にすることができる。XPSの標準的な測定法は、励起X線としてMg-K α を使用し、適当な試料形態としたハロゲン化銀から放出される沃素(I)と銀(Ag)の光電子（通常はI-3d5/2、Ag-3d5/2）の強度を観測する方法である。沃素の含量を求めるには、沃素の含量が既知である数種類の標準試料を用いて沃素(I)と銀(Ag)の光電子の強度比(強度(I)/強度(Ag))の検量線を作成し、この検量線からもとめることができる。ハロゲン化銀乳剤ではハロゲン化銀粒子表面に吸着したゼラチンを蛋白質分解酵素などで分解、除去した後にXPSの測定をおこなわなければならない。粒子表面のヨウ化銀含有量が10モル%以下の平板粒子乳剤とは、1つの乳剤に含まれる乳剤粒子を、XPSで分析したときにヨウ化銀含有量が10モル%以下であるものをさす。この場合、明瞭に2種以上の乳剤が混合されているときには、遠心分離法、濾別法など適当な前処理を施した上で同一種類の乳剤につき分析を行なう必要がある。

【0039】

本発明の平板粒子乳剤の構造は例えば臭化銀／沃臭化銀／臭化銀からなる3重構造粒子ならびにそれ以上の高次構造も好ましい。構造間の沃化銀含有率の境界は明確なものであっても、連続的になだらかに変化しているものであっても、いずれでも良い。通常、粉末X線回折法を用いた沃化銀含有量の測定では沃化銀含有量の異なる明確な2山を示す様なことはなく、高沃化銀含有率の方向にそそぎいたようなX線回折プロフィールを示す。

表面よりも内側の層の沃化銀含有率が高いことが好ましく、表面よりも内側の層の沃化銀含有率は好ましくは5モル%以上高く、より好ましくは7モル%以上高い。

【0040】

次に、本発明に関する第2の乳剤である平行な主平面が(111)面であり、

最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形ハロゲン化銀粒子の頂点部、および／または側面部、および／または主平面部に1粒子当り少なくとも一個以上のエピタキシャル接合を有する粒子について説明する。エピタキシャル接合した粒子とは、ハロゲン化銀粒子本体の他に該粒子と接合した結晶部（すなわち、エピタキシャル部）を持つ粒子であり、接合した結晶部は通常ハロゲン化銀粒子本体から突出している。接合した結晶部（エピタキシャル部）の粒子全銀量に対する割合は2%以上30%以下が好ましく、5%以上15%以下がより好ましい。エピタキシャル部は粒子本体のどの部分に存在しても良いが、粒子主平面部、粒子側面部、粒子頂点部が好ましい。エピタキシャルの個数は、少なくとも一つ以上が好ましい。また、エピタキシャル部の組成は、AgCl、AgBrCl、AgBrClI、AgBrI、AgI、AgSCN等が好ましい。エピタキシャル部が存在する場合、粒子内部には転位線が存在しても良いが、存在しなくても良い。

【0041】

次に、本発明に関する、第1の乳剤および第2の乳剤ハロゲン化銀粒子の調製方法について説明する。

本発明の調製工程としては、(a) 基盤粒子形成工程と、それに引き続く粒子形成工程((b) 工程)から成る。基本的に(a)工程に引き続き(b)工程を行うことがより好ましいが、(a)工程のみでもよい。(b)工程は、(b1)転位導入工程、(b2)頂点部転位限定導入工程、または(b3)エピタキシャル接合工程、のいずれでも良く、少なくとも一つでもよければ、二つ以上組み合わせても良い。

【0042】

まず、(a)基盤粒子形成工程について説明する。基盤部は、粒子形成に使用した全銀量に対して少なくとも50%以上が好ましく、さらに好ましくは60%以上である。また、基盤部の銀量に対するヨードの平均含有率は0mol%以上30%mol以下が好ましく、0mol%以上15mol%以下がさらに好ましい。また、基盤部は必要に応じてコアシェル構造を取っても良い。この際、基盤部のコア部は基盤部の全銀量に対して50%以上70%以下であることが好ましく

、コア部の平均ヨード組成は0モル%以上30モル%以下が好ましく、0モル%以上15モル%以下が更に好ましい。シェル部のヨード組成は0モル%以上3モル%以下が好ましい。

【0043】

ハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、ハロゲン化銀核を形成した後、更にハロゲン化銀粒子を成長させて所望のサイズの粒子を得る方法が一般的であり、本発明も同様であることに変りはない。また、平板状粒子の形成に関しては、少なくとも核形成、熟成、成長の工程が含まれる。この工程は、米国特許第4,945,037号に詳細に記載されている。

【0044】

1. 核形成

平板粒子の核形成は、一般にはゼラチンの水溶液を保持する反応容器に、銀塩水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加して行われるダブルジェット法、あるいはハロゲン化アルカリを含むゼラチン溶液に銀塩水溶液を添加するシングルジェット法が用いられる。また、必要に応じて銀塩を含むゼラチン溶液にハロゲン化アルカリ水溶液を添加する方法も用いることができる。さらに、必要に応じて特開昭2-44335号に開示されている混合器にゼラチン溶液と銀塩溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加し、ただちにそれを反応容器に移すことによって平板粒子の核形成を行うこともできる。また、米国特許第5,104,786号に開示されているように、ハロゲン化アルカリと保護コロイド溶液を含む水溶液をパイプに通しそこに銀塩水溶液を添加することにより核形成を行うこともできる。また、米国特許第6,022,681号記載の塩素含有量が核形成に使用した銀量に対して10モル%以上であるような核形成を用いても良い。

【0045】

核形成は、ゼラチンを分散媒とし、pBrが1～4の条件で分散媒形成することが好ましい。ゼラチンの種類としては、アルカリ処理ゼラチン、低分子量ゼラチン（分子量：3000～4万）、米国特許第4,713,320号および同第4,942,120号に記載の酸化処理ゼラチン、および低分子量の酸化処理ゼラチンを用いても良い。特に低分子量の酸化処理ゼラチンを用いることは好まし

い。

【0046】

分散媒の濃度は、10質量%以下が好ましく、さらに1質量%以下がより好ましい。

核形成時の温度は、5～60℃が好ましいが、平均粒径が0.5μm以下の微粒子平板粒子を作る場合は5～48℃がより好ましい。

分散媒のpHは、1以上10以下が好ましいが、1.5以上9以下がさらに好ましい。

【0047】

また、米国特許第5,147,771号、同第5,147,772号、同第5,147,773号、同第5,171,659号、同第5,210,013号、同第5,252,453号、および特許第3,089,578号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を核形成工程、もしくは後の熟成工程、および成長工程で添加することが可能である。

【0048】

2. 熟成

1. における核形成では、平板粒子以外の微粒子（特に、八面体および一重双晶粒子）が形成される。次に述べる成長過程に入る前に平板粒子以外の粒子を消滅せしめ、平板粒子となるべき形状でかつ単分散性の良い核を得る必要がある。これを可能とするために、核形成に引き続いてオストワルド熟成を行うことがよく知られている。

【0049】

核形成後直ちにpBrを調節した後、温度を上昇させ六角平板粒子比率が最高となるまで熟成を行う。この時に、ゼラチン溶液を追添加しても良い。その際の分散媒溶液に対するゼラチンの濃度は、10質量%以下であることが好ましい。この時使用する追添加ゼラチンは、アルカリ処理ゼラチン、アミノ基が95%以上修飾されたコハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンのような特開平11-143002号記載のアミノ基修飾ゼラチン、特開平11-143003号記載のイミダゾール基修飾ゼラチン、および酸化処理ゼラチンを用いる。特に、コハ

ク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンを用いることが好ましい。

熟成の温度は、40～80℃、好ましくは50～80℃であり、pBrは1.2～3.0である。また、pHは1.5以上9以下が好ましい。

【0050】

また、この時平板粒子以外の粒子を速やかに消失せしめるために、ハロゲン化銀溶剤を添加しても良い。この場合のハロゲン化銀溶剤の濃度としては、0.3mol/L以下が好ましく、0.2mol/L以下がより好ましい。直接反転用乳剤として用いる場合は、ハロゲン化銀溶剤として、アルカリ性側で用いられるNH₃より、中性、酸性側で用いられるチオエーテル化合物等のハロゲン化銀溶剤の方が好ましい。

このように熟成して、ほぼ～100%平板状粒子のみとする。

【0051】

熟成が終わった後、次の成長過程でハロゲン化銀溶剤が不要の場合は次のようにしてハロゲン化銀溶剤を除去する。

- ① NH₃のようなアルカリ性ハロゲン化銀溶剤の場合は、HNO₃のようなAg⁺との溶解度積の大きな酸を加えて無効化する。
- ② チオエーテル系ハロゲン化銀溶剤の場合は、特開昭60-136736号に記載のごとくH₂O₂等の酸化剤を添加して無効化する。

【0052】

3. 成長

熟成過程に続く結晶成長期のpBrは1.4～3.5に保つことが好ましい。成長過程に入る前の分散媒溶液中のゼラチン濃度が低い場合（1質量%以下）に、ゼラチンを追添加する場合がある。その際、分散媒溶液中のゼラチン濃度は、1～10質量%にすることが好ましい。この時使用するゼラチンは、アルカリ処理ゼラチン、アミノ基が95%以上修飾されたコハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチン、および酸化処理ゼラチンを用いる。特に、コハク化ゼラチンやトリメリット化ゼラチンを用いることが好ましい。

【0053】

成長中のpHは、2以上10以下、好ましくは4以上8以下である。ただし、

コハク化ゼラチンおよびトリメリット化ゼラチン存在時には5以上8以下が好ましい。結晶成長期におけるAg⁺、およびハロゲンイオンの添加速度は、結晶臨界成長速度の20～100%、好ましくは30～100%の結晶成長速度になるようにする事が好ましい。この場合、結晶成長とともに銀イオンおよびハロゲンイオンの添加速度を増加させていくが、その場合、特公昭48-36890号、同52-16364号記載のように、銀塩およびハロゲン塩水溶液の添加速度を上昇させても良く、水溶液の濃度を増加させても良い。銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加するダブルジェット法で行ってもよいが、米国特許第4,672,027号および同第4,693,964号に記載の硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液と沃化銀微粒子乳剤を同時に添加することが好ましい。この際、成長の温度は、50℃以上90℃以下が好ましく、60℃以上85℃以下が更に好ましい。また、添加するAgI微粒子乳剤は、あらかじめ調製したものでも良く、連続的に調製しながら添加しても良い。この際の調製方法は特開平10-43570号を参考に出来る。

【0054】

添加するAgI乳剤の平均粒子サイズは0.005μm以上0.1μm以下、好ましくは0.007μm以上0.08μm以下である。基盤粒子のヨード組成は、添加するAgI乳剤の量により変化させることが出来る。

【0055】

さらに、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加の代わりに、ヨウ臭化銀微粒子を添加することは好ましい。この際、微粒子のヨード量を所望する基盤粒子のヨード量と等しくすることで、所望のヨード組成の基盤粒子が得られる。ヨウ臭化銀微粒子はあらかじめ調製したものでも良いが、連続的に調製しながら添加する方が好ましい。添加するヨウ臭化銀微粒子サイズは、0.005μm以上0.1μm以下、好ましくは0.01μm以上0.08μm以下である。成長時の温度は50℃以上90℃以下、好ましくは60℃以上85℃以下である。

【0056】

次に、(b)工程について説明する。

まず、(b1)工程について説明する。(b1)工程は第1シェル工程と第2

シェル工程から成る。上述した基盤に第1シェルを設ける。第1シェルの比率は好ましくは全銀量に対して1%以上30%以下であって、その平均沃化銀含有率20モル%以上100モル%以下である。より好ましくは第1シェルの比率は全銀量に対して1%以上20%以下であって、その平均沃化銀含有率25モル%以上100モル%以下である。基盤への第1シェルの成長は基本的には硝酸銀水溶液と沃化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは硝酸銀水溶液と沃化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは沃化物を含むハロゲン水溶液をシングルジェット法で添加する。

【0057】

以上のいずれの方法でも、それらの組み合わせでも良い。第1シェルの平均沃化銀含有率から明らかなように、第1シェル形成時には沃臭化銀混晶の他に沃化銀が析出しそる。いずれの場合でも通常は、次の第2シェルの形成時に、沃化銀は消失し、すべて沃臭化銀混晶に変化する。

【0058】

第1シェルの形成の好ましい方法として沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子乳剤を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに、好ましい方法として沃化銀微粒子乳剤を添加して、その後硝酸銀水溶液の添加もしくは硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液を添加する方法がある。この場合、沃化銀微粒子乳剤の溶解は、硝酸銀水溶液の添加により促進されるが、添加した沃化銀微粒子乳剤の銀量を用いて第1シェルとし、沃化銀含有率100モル%とする。そして添加した硝酸銀水溶液の銀量を用いて第2シェルとして計算する。沃化銀微粒子乳剤は急激に添加されることが好ましい。

【0059】

沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するとは、好ましくは10分以内に沃化銀微粒子乳剤を添加することをいう。より好ましくは7分以内に添加することをいう。この条件は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、上述したように短い方が好ましい。添加する時には実質的に硝酸銀等の銀塩水溶液の添加は行なわれない方が好ましい。添加時の系の温度は40℃以上90℃以下が好

ましく、50℃以上80℃以下が特に好ましい。

【0060】

沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第4, 672, 026号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物さらに好ましくは β 体が用いられる。沃化銀微粒子乳剤は米国特許第5, 004, 679号等に記載の添加する直前に形成したものでも良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでも良いが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第4, 672, 026号等に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系のI-イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等特に制限はないが、粒子のサイズは0. 1 μm 以下、より好ましくは0. 07 μm 以下が本発明に都合が良い。微粒子するために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は25%以下が好ましい。特に20%以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃化銀微粒子は粒子サイズが0. 06 μm 以下0. 02 μm 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0061】

沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第2, 614, 929号等に記載の通常の水洗およびpH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の

濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pHは5以上7以下が好ましい。pI値は沃化銀の溶解度が最低になるpI値もしくはその値よりも高いpI値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量2万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤1kgあたりのゼラチン量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。乳剤1kgあたりの銀原子換算の銀量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。ゼラチン量および／または銀量は沃化銀微粒子乳剤を急激に添加するのに適した値を選択することが好ましい。

【0062】

沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防じるために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第5, 275, 929号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【0063】

第1シェル形成のさらに好ましい方法として、従来の沃化物イオン供給法（フリーな沃化物イオンを添加する方法）のかわりに米国特許第5、496、694号に記載の沃化物イオン放出剤を用いて、沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成することができる。

【0064】

沃化物イオン放出剤は沃化物イオン放出調節剤（塩基および／または求核試薬）との反応により沃化物イオンを放出するが、この際に用いる求核試薬としては好ましくは以下の化学種が挙げられる。例えば、水酸化物イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メタ重亜硫酸イオン、ヒドロキサム酸類、オキシム類、ジヒドロキシベンゼン類、メルカプタン類、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アンモニア、アミン類、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、セミカルバジド類、ホスフィン類、

スルフィド類が挙げられる。

【0065】

塩基や求核試薬の濃度、添加方法、また反応液の温度をコントロールすることにより沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールすることができる。塩基として好ましくは水酸化アルカリが挙げられる。

【0066】

沃化物イオンを急激に生成せしめるのに用いる沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出調節剤の好ましい濃度範囲は $1 \times 10^{-7} \sim 20\text{M}$ であり、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10\text{M}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5\text{M}$ 、特に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 2\text{M}$ である。

濃度が 20M を上回ると、分子量の大きい沃化物イオン放出剤及び沃化物イオン放出剤の添加量が粒子形成容器の容量に対して多くなり過ぎるため好ましくない。

また、 $1 \times 10^{-7}\text{M}$ を下回ると沃化物イオン放出反応速度が遅くなり、沃化物イオン放出剤を急激に生成せしめるのが困難になるため好ましくない。

【0067】

好ましい温度範囲は $30 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $35 \sim 75^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $35 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

温度が 80°C を上回る高温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて速くなり、また 30°C を下回る低温では一般に沃化物イオン放出反応速度が極めて遅くなるため、それぞれ使用条件が限られ好ましくない。

【0068】

沃化物イオンの放出の際に塩基を用いる場合、液pHの変化を用いても良い。この時、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールするのに好ましいpHの範囲は $2 \sim 12$ であり、より好ましくは $3 \sim 11$ 、特に好ましくは $5 \sim 10$ 、最も好ましくは調節後のpHが $7.5 \sim 10.0$ である。pH7の中性条件下でも水のイオン積により定まる水酸化物イオンが調節剤として作用する。

【0069】

また、求核試薬と塩基を併用しても良く、この時もpHを上記の範囲でコント

ロールし、沃化物イオンの放出速度、タイミングをコントロールしても良い。

沃化物イオン放出剤から沃素原子を沃化物イオンの形で放出させる場合、全沃素原子を放出させても良いし、一部は分解せずに残っていても良い。

【0070】

上述した基盤および第1シェルを有する平板粒子上に第2シェルを設ける。第2シェルの比率は好ましくは全銀量に対して10モル%以上40モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が0モル%以上5モル%以下である。より好ましくは第2シェルの比率は全銀量に対して15モル%以上30モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が0モル%以上3モル%以下である。基盤および第1シェルを有する平板粒子上への第2シェルの成長は該平板粒子のアスペクト比を上げる方向でも下げる方向でも良い。基本的には硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加することにより第2シェルの成長は行なわれる。もしくは臭化物を含むハロゲン水溶液を添加した後、硝酸銀水溶液をシングルジェット法で添加しても良い。系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等は広範に変化しうる。pBrについては、本発明においては該層の形成終了時のpBrが該層の形成初期時のpBrよりも高くなることが好ましい。好ましくは該層の形成初期のpBrが2.9以下であり該層の形成終了時のpBrが1.7以上である。さらに好ましくは該層の形成初期のpBrが2.5以下であり該層の形成終了時のpBrが1.9以上である。最も好ましくは該層の形成初期のpBrが2.3以下1以上である。最も好ましくは該層の終了時のpBrが2.1以上4.5以下である。

【0071】

(b1) 工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子の側面部近傍に存在することが好ましい。側面部近傍とは、平板粒子の六辺の側面部とその内側部分、すなわち(b1)工程で成長させた部分のことである。側面部に存在する転位線は1粒子当り平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当り平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当りの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おお

よそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当りの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。

【0072】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0073】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0074】

次に、(b2)工程について説明する。

一つ目の態様としては、頂点近傍のみをヨウ化物イオンにより溶解する方法、二つ目の態様としては、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を同時に添加する方法、三つの態様としては、ハロゲン化銀溶剤を用いて頂点近傍のみを実質的に溶解する方法、四つ目の態様としてはハロゲン変換を介する方法がある。

【0075】

一つ目の態様であるヨウ化物イオンにより溶解する方法について説明する。

基盤粒子にヨウ化物イオンを添加することで基盤粒子の各頂点部近傍が溶解して丸みを帯びる。続けて、硝酸銀溶液と臭化物溶液、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加すると粒子は更に成長して頂点近傍に転位が導入される。この方法に関しては、特開平4-149541号、および特開平9-189974号を参考に出来る。

【0076】

本態様において添加されるヨウ化物イオンの総量は、該ヨウ化物イオン総モル

数を基盤粒子の総銀量モル数で除した値に100を掛けた値をI₂（モル%）とした時、基盤粒子のヨウ化銀含有率I₁（モル%）に対して、(I₂-I₁)が0以上8以下を満たすことが本発明に従う効果的な溶解を得る上で好ましく、より好ましくは0以上4以下である。

【0077】

本態様において添加されるヨウ化物イオンの濃度は低い方が好ましく、具体的には0.2モル/L以下の濃度であることが好ましく、更に好ましくは0.1モル/L。

また、ヨウ化物イオン添加時のpAgは8.0以上が好ましく、更に好ましくは8.5以上である。

【0078】

基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0079】

二つ目の態様である銀塩溶液とヨウ化物塩溶液との同時添加による方法について説明する。基盤粒子に対して銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を急速に添加することで粒子の頂点部にヨウ化銀もしくはヨウ化銀含率の高いハロゲン化銀をエピタキシャル生成させることが出来る。この際、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液の好ましい添加速度は0.2分～0.5分であり、更に好ましくは0.5分から2分である。この方法に関しては、特開平4-149541号に詳細に記載されているので、参考にすることが出来る。

【0080】

基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0081】

三つ目の態様であるハロゲン化銀溶剤を用いる方法について説明する。

基盤粒子を含む分散媒にハロゲン化銀溶剤を加えた後、銀塩溶液とヨウ化物塩溶液を同時添加すると、ハロゲン化銀溶剤により溶解した基盤粒子の頂点部にヨウ化銀もしくはヨウ化銀含率の高いハロゲン化銀が優先的に成長することになる。この際、銀塩溶液およびヨウ化物塩溶液は急速に添加する必要はない。この方法に関しては、特開平4-149541号に詳細に記載されているので、これを参考に出来る。

【0082】

基盤粒子へのヨウ化物イオンの添加による該基盤粒子の頂点部溶解に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0083】

次に、四つ目の態様であるハロゲン変換を介する方法について説明する。

基盤粒子にエピタキシャル成長部位指示剤（以下、サイトダイレクターと呼ぶ）、例えば特開昭58-108526号記載の増感色素や、水溶性ヨウ化物を添加することで基盤粒子の頂点部に塩化銀のエピタキシャルを形成した後ヨウ化物イオンを添加することで塩化銀をヨウ化銀もしくはヨウ化銀含率の高いハロゲン化銀へハロゲン変換する方法である。サイトダイレクターは増感色素、水溶性チオシアノ酸イオン、および水溶性ヨウ化物イオンが使用できるが、沃化物イオンが好ましい。ヨウ化物イオンは基盤粒子に対して0.0005~1モル%、好ましくは0.001~0.5モル%が好ましい。最適な量の沃化物イオンを添加した後、銀塩溶液と塩化物塩溶液の同時添加すると塩化銀のエピタキシャルを基盤粒子の頂点部に形成できる。

【0084】

塩化銀のヨウ化物イオンによるハロゲン変換について説明する。溶解度の大きいハロゲン化銀は溶解度のより小さいハロゲン化銀を形成し得るハロゲンイオンを添加することにより、溶解度のより小さいハロゲン化銀に変換される。この過程はハロゲン変換と呼ばれ、例えば米国特許第4,142,900号に記載され

ている。基盤の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀をヨウ化物イオンにより選択的にハロゲン変換することで基盤粒子頂点部にヨウ化銀相を形成させる。詳細は、特開平4-149541号に記載されている。

【0085】

基盤粒子の頂点部にエピタキシャル成長した塩化銀をヨウ化物イオンの添加によるヨウ化銀相へのハロゲン変換に引き続き、硝酸銀溶液の単独添加、または、硝酸銀溶液と臭化物溶液、もしくは、硝酸銀溶液と臭化物溶液とヨウ化物溶液の混合液を同時に添加して粒子を更に成長させ頂点近傍に転位を導入させる。

【0086】

(b2) 工程の部分には転位線が存在することが好ましい。転位線は平板粒子の頂点部近傍に存在することが好ましい。頂点部近傍とは、粒子の中心と各頂点を結ぶ直線の中心から $x\%$ の位置の点から、各頂点を作る辺に垂線を下した時に、その垂線とその辺とで囲まれた三次元の部分のことである。この x の値は好ましくは50以上100未満、さらに好ましくは75以上100未満である。側面部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、おおよそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。

【0087】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0088】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少

なくとも 100 粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは 200 粒子以上、特に好ましくは 300 粒子以上について観察して求める。

【0089】

次に、(b3) 工程について説明する。

基盤粒子へのハロゲン化銀のエピタキシャル形成に関しては、米国特許第4,435,501号に記載されているように、基盤粒子表面に吸着したヨウ化物イオン、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素等のサイトダイレクターによって銀塩エピタキシャルが選択された部位、例えば基盤粒子の側面、もしくは頂点に形成できることが示されている。また、特開平8-69069号には極薄平板粒子基盤の選択された部位に銀塩エピタキシャルを形成させ、このエピタキシャル相を最適な化学増感することで高感化を達成している。

【0090】

本発明においても、これらの方針を用いて本発明の基盤粒子を高感化することは非常に好ましい。サイトダイレクターは、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素を用いても良いし、ヨウ化物イオン、もしくはチオシアニ酸イオンを用いることができ、目的に応じて使い分けることも出来るし、組み合わせても良い。

【0091】

増感色素量、ヨウ化物イオン、およびチオシアニ酸イオンの添加量を変化させることで、銀塩エピタキシャルの形成部位を、基盤粒子の側面、あるいは頂点に限定させることができる。添加するヨウ化物イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して 0.0005~1.0 モル%、好ましくは、0.001~0.5 モル%である。また、チオシアニ酸イオンの量は、基盤粒子の銀量に対して、0.01~0.2 モル%、好ましくは、0.02~0.1 モル%である。これらサイトダイレクター添加後に、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を添加して銀塩エピタキシャルを形成する。この際の、温度は、40~70℃が好ましく、45~60℃が更に好ましい。また、この際の $p\text{Ag}$ は 7.5 以下が好ましく、6.5 以下が更に好ましい。サイトダイレクターを用いることで、基盤粒子の頂点部、もしくは側面部に

銀塩のエピタキシャルが形成される。こうして得た乳剤を、特開平8-69069号のようにエピタキシャル相に選択的に化学増感を施して高感化させても良いが、銀塩エピタキシャル形成に引き続き、銀塩溶液とハロゲン塩溶液を同時添加して更に成長させても良い。この際添加するハロゲン塩水溶液は、臭化物塩溶液、もしくは、臭化物塩溶液とヨウ化物塩溶液との混合液が好ましい。またこの際の温度は、40～80℃が好ましく、45～70℃が更に好ましい。また、この際のpAgは5.5以上9.5以下が好ましく、6.0以上9.0以下が好ましい。

【0092】

(b3) 工程において形成されるエピタキシャルは、基本的に(a)工程で形成した基盤粒子の外部に基盤粒子とは異なるハロゲン組成が形成されていることを特徴とする。エピタキシャルの組成は、AgCl、AgBrCl、AgBrC₁I、AgBrI、AgI、AgSCN等が好ましい。また、エピタキシャル層に特開平8-69069号に記載されているような「ドーパント（金属錯体）」を導入することはさらに好ましい。エピタキシャル成長の位置は、基盤粒子の頂点部、側面部、主平面部の少なくとも一部分でも良く、複数の個所にまたがっても良い。頂点部のみ、もしくは、側面部のみ、もしくは、頂点部と側面部の形態を取ることが好ましい。

【0093】

(b3) 工程の部分には転位線が存在しなくても良いが、転位線が存在することはさらに好ましい。転位線は基盤粒子とエピタキシャル成長部との接合部、もしくはエピタキシャル部に存在することが好ましい。接合部、もしくはエピタキシャル部に存在する転位線は1粒子当たり平均10本以上が好ましい。より好ましくは1粒子当たり平均20本以上である。転位線が密集して存在する場合、または転位線が互いに交わって観察される場合には、1粒子当たりの転位線の数は明確には数えることができない場合がある。しかしながら、これらの場合においても、およそ10本、20本、30本という程度には数えることが可能であり、明らかに数本しか存在しない場合とは区別できる。転位線の数の1粒子当たりの平均数については100粒子以上について転位線の数を数えて、数平均として求める。

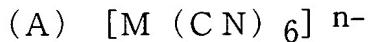
【0094】

エピタキシャル部の形成時に6シアノ金属錯体がドープされているのが好ましい。6シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-9} 乃至 10^{-2} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} 乃至 10^{-4} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

【0095】

金属錯体としては、下記式（A）で表される6シアノ金属錯体が特に好ましい。6シアノ金属錯体は、高感度の感光材料が得られ、しかも生感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果を有する。

【0096】



(式中、Mは鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、nは3または4である。)。

【0097】

6シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。

- (A-1) $[Fe(CN)_6]^{4-}$
- (A-2) $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- (A-3) $[Ru(CN)_6]^{4-}$
- (A-4) $[Os(CN)_6]^{4-}$
- (A-5) $[Co(CN)_6]^{3-}$
- (A-6) $[Rh(CN)_6]^{3-}$
- (A-7) $[Ir(CN)_6]^{3-}$
- (A-8) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ 。

【0098】

6シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操

作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン）、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【0099】

本発明の平板粒子は粒子間の転位線量分布が均一であることが望ましい。本発明の乳剤は1粒子当たり10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が全粒子の100ないし50%を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし70%を、特に好ましくは100ないし90%を占める。

50%を下回ると粒子間の均質性の点で好ましくない。

【0100】

本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数を求める場合は、少なくとも100粒子について転位線を直接観察して求めることが好ましく、より好ましくは200粒子以上、特に好ましくは300粒子以上について観察して求める。

【0101】

本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインターとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0102】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような单一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0103】

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P 30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0104】

好ましくは、アミノ基が95%以上修飾されたコハク化ゼラチン、およびトリメリット化ゼラチン、または酸化処理ゼラチンである、また低分子量ゼラチン、および低分子量酸化処理ゼラチンを用いることも好ましい。

【0105】

さらに、分子量分布が28万以上の成分を全ゼラチンに対して、30質量%以上、好ましくは35質量%以上含んでいるゼラチンを用いても良い。石灰処理ゼラチンは、その分子量に基づいてサブ α （低分子量）、 α （分子量約10万）、 β （分子量約20万）、 γ （分子量約30万）および大高分子部分（ボイド：分子量30万より大）からなる。それぞれの成分の比率、すなわち分子量分布は、国際的に定められたPAG I法により測定される。更に詳しい説明および製法は、特開平11-237704号に詳細に記載されている。

【0106】

本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。この際の保護コロイドは上述した親水性コロイドおよびゼラチンを用いることができる。この際、分子量分布が28万以上の成分を30%以上、好ましくは35%以上含んでいるゼラチンを用いることは好ましい。水洗の温度は目的に応じて選べるが、5°C～50°Cの範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0107】

本発明に関する第3の乳剤のハロゲン化銀粒子が平行な主平面が(100)面塩化銀含有率が10モル%未満の沃臭化銀または塩沃臭化銀よりなる平板状ハロゲン化銀粒子について以下説明する。

【0108】

本発明の(100)平板状粒子は全投影面積の50~100%、好ましくは70~100%、より好ましくは90~100%が主平面が(100)面である平均アスペクト比が2以上の平板状粒子からなる。粒子厚みは0.01~0.10μm、好ましくは0.02~0.08μm、より好ましくは0.03~0.07μmであり、アスペクト比は2~100、好ましくは3~50、より好ましくは5~30である。粒子厚みの変動係数（「分布の標準偏差／平均粒子厚み」の100分率、以下COV.と記す）は30%以下、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下である。このCOV.が小さいほど、粒子厚みの単分散度が高いことを示している。

【0109】

平板状粒子の投影面積径ならびに厚みは、レプリカ法による透過電子顕微鏡(TEM)写真を撮影して個々の粒子の投影面積径と厚みを求める。この場合、厚みはレプリカの影(シャドー)の長さから算出する。本発明におけるCOV.の測定は、少なくとも600個以上の粒子について測定した結果である。

【0110】

本発明の(100)平板状粒子の組成は塩化銀含有率10モル%未満の塩沃臭化銀あるいは沃臭化銀である。また、他の銀塩、例えばロダン銀、硫化銀、セレン化銀、テルル化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀等が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部分として含まれていても良い。

【0111】

A g X結晶中のハロゲン組成を調べる方法としては、X線回折法が知られている。X線回折法については基礎分析化学講座24「X線回折」等に詳しく記載されている。標準的には、CuのK β 線を線源としてA g X(420)面の回折角度を粉末法により求める。

【0112】

回折角 2θ が求まるとブラックの式から格子定数aが以下のように求まる。

$$2d \sin\theta = \lambda$$

$$d = a / (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})^{1/2}$$

ここで、 2θ は (h k l) 面の回折角、 λ はX線の波長、dは (h k l) 面の面間隔である。ハロゲン化銀固溶体のハロゲン組成と格子定数aの関係は既に知られている（例えば、T.H.James編 「The Theory of Photographic Process . 4thEd. 」 Macmillian New Yorkに記載されている）、格子定数が分かるとハロゲン組成が決定できる。

【0113】

本発明の (100) 平板状粒子のハロゲン組成構造は、どのようなものでも良い。例えばコアとシェルのハロゲン組成の異なる（コア／シェル）2構造を有する粒子やコアと2つ以上のシェルを有する多重構造の粒子が例として挙げられる。コアの組成としては臭化銀が好ましいがこれに限られるものではない。また、シェルの組成はコアよりも沃化銀含有率が高い方が好ましい。

【0114】

本発明の (100) 平板状粒子は、平均沃化銀含有率 2.3 モル%以上、かつ表面の平均沃化銀含有率は 8 モル%以上であることが好ましい。また、沃化銀含有率の粒子間の変動係数は 20 %未満であることがより好ましい。表面沃化銀含有率は先述したXPSを用いて測定することができる。

【0115】

本発明の (100) 平板状粒子を形状で分類すると、次の 6 つを挙げることができる。（1）主平面の形状が直角平行四辺形である粒子。（2）該直角平行四辺形の4つの角の内、1個以上、好ましくは1~4個が非等価的に欠落した粒子。即ち〔（最大欠落部の面積）／最少欠落部の面積 = K1 が 2~∞ の粒子〕、（3）該4つの角が等価的に欠落した粒子（該K1が2より小の粒子）、（4）該欠落部の側面の面積の5~100%、好ましくは20~100%が {111} 面である粒子。（5）主平面を構成する4つの辺の内の少なくとも相対する2つの辺が外側に凸の曲線である粒子、（6）該直角平行四辺形の4つの角のうちの1つ以上、好ましくは1~4個が直角平行四辺形状に欠落した粒子。これらは電子顕微鏡を用いた観察により確認できる。

【0116】

本発明の(100)平板状粒子の表面の晶癖に占める(100)面比率は、80%以上、好ましくは90%以上であるが、それについては粒子の電子顕微鏡写真を用いて統計的に見積もることができる。乳剤中のAgX粒子における(100)平板比率が100%にほぼ近い場合には、以下の方法にて上記見積もりを確認することができる。その方法とは、日本化学会紙1984、No.6、942pに記載してある方法であり、一定量の該(100)平板状粒子にベンゾチアシアニン色素を量を変えて40℃で17時間吸着させ、625nmでの光吸收より単位乳剤あたりの全粒子の表面積の総和(S)及び(100)面の面積の総和(S1)を求め、これらの値をもとに、式： $S1/S \times 100 (\%)$ よって(100)面比率を算出する方法である。

【0117】

本発明の(100)平板状粒子の平均球相当直径は好ましくは0.35μm未満である。粒子サイズの見積もりはレプリカ法によって、投影面積と厚みの測定により求めることができる。

【0118】

本発明の(100)平板状粒子は粒子形成中に多価金属イオンのドープにより電子捕獲ゾーンが導入されていることが好ましい。「電子捕獲ゾーン」とは、多価金属イオン含有濃度が 1×10^{-5} モル／モル局所銀から 1×10^{-3} モル／モル局所銀で、粒子体積の5%以上30%以下を占める部分のことを言う。また、「モル局所銀」とは、多価金属イオン導入時に形成される銀量(モル)のことをいう。多価金属イオン含有濃度が 5×10^{-5} モル／モル局所銀から 5×10^{-4} モル／モル局所銀であるとより好ましい。

【0119】

多価金属イオン含有濃度は均一であることが必要である。均一であるとは該金属イオンの粒子内への導入を単位銀量当たり一定量で行い、かつ粒子形成に用いる硝酸銀と同時期に多価金属イオンを粒子形成用反応容器に導入することをいう。このときハロゲン溶液も同時に添加されて良い。本発明の多価金属イオンを含む化合物を水溶液として添加しても良いし、多価金属イオンとなる化合物をドープまたは吸着させた微粒子を調製し添加しても良い。多価金属には、鉄、ルテニ

ウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムが含まれる。

電子捕獲ゾーンは粒子内のどの部分にあっても良い。また電子捕獲ゾーンが粒子内に2カ所以上あっても良い。

【0120】

本発明に関する第4の乳剤のハロゲン化銀粒子が平行な主平面が（111）面あるいは（100）面でありアスペクト比が2以上であって、少なくとも80モル%以上の塩化銀を含有する平板状粒子について以下説明する。

【0121】

高塩化銀で（111）粒子を製造するためには特別の工夫が必要である。We yの米国特許第4, 399, 215号でアンモニアを用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を用いてもよい。Maskaskyの米国特許第5, 061, 617号明細書でチオシアン酸塩を用いて高塩化銀平板粒子を製造する方法を用いてもよい。以下に示した高塩化銀粒子において（111）面を外表面とする粒子を形成するために粒子形成時に添加剤（晶相制御剤）を添加する方法を用いてよい。以下に示す。

【0122】

特許番号	晶相制御剤	発明者
米国特許第4, 400, 463号	アザインデン類+チオエーテルペプタイザー	マスカスキ一
米国特許第4, 783, 398号	2-4-ジチアゾリジノン	御船等
米国特許第4, 713, 323号	アミノピラゾロピリミジン	マスカスキ一
米国特許第4, 983, 508号	ビスピリジニウム塩	石黒等
米国特許第5, 185, 239号	トリアミノピリミジン	マスカスキ一
米国特許第5, 178, 997号	7-アザインドール系化合物	マスカスキ一
米国特許第5, 178, 998号	キサンチン	マスカスキ一
特開昭64-70741号	色素	西川等
特開平3-212639号	アミノチオエーテル	石黒
特開平4-283742号	チオ尿素誘導体	石黒
特開平4-335632号	トリアゾリウム塩	石黒

特開平2-32号
特開平8-227117号

ビスピリジニウム塩
モノピリジニウム塩

石黒等
大関等。

【0123】

(111) 平板粒子形成に関しては、前記表中に記載されているように種々の晶相制御剤を用いる方法が知られているが、特開平2-32号に記載された化合物（化合物例1～42）が好ましく、特開平8-227117号に記載されている晶相制御剤1～29が特に好ましい。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0124】

(111) 平板粒子はふたつの平行な双晶面を形成することにより得られる。双晶面の形成は温度、分散媒（ゼラチン）、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は0.1%～10%が好ましい。塩化物濃度は0.01モル/L以上、好ましくは0.03モル/L以上である。

【0125】

また、粒子を単分散化するためには、核形成に際して晶相制御剤を用いないのが好ましいことが特開平8-184931号に開示されている。晶相制御剤を核形成時に用いない場合にはゼラチン濃度は0.03%～10%、好ましくは0.05%～1.0%である。塩化物濃度は0.001モル/L～1モル/L、好ましくは0.003モル/L～0.1モル/Lである。核形成温度は2℃～90℃まで任意の温度を選べるが5℃～80℃が好ましく、特に5℃～40℃が好ましい。

【0126】

最初の核形成段階で平板粒子の核が形成されるが、核形成直後には反応容器内には平板粒子以外の核も多数含まれる。そのため、核形成後、熟成を行い、平板粒子のみを残存させ他を消滅させる技術が必要となる。通常のオストワルド熟成を行うと、平板粒子核も溶解消滅するため、平板粒子核が減少し、結果として得られる平板粒子のサイズが増大してしまう。これを防止するために、晶相制御剤を添加する。特にフタル化ゼラチンを併用することで、晶相制御剤の効果を高め

、平板粒子の溶解を防止できる。熟成中の $pA g$ は特に重要であり、銀塩化銀電極に対して $60 \sim 130 \text{ mV}$ が好ましい。

【0127】

次に、形成した核を物理熟成及び銀塩とハロゲン化物の添加により、晶相制御剤存在下に成長させる。この際には、塩化物濃度は 5 モル／L 以下、好ましくは $0.05 \sim 1$ モル／L である。粒子成長時の温度は $10^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲で選択できるが、 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0128】

晶相制御剤の全使用量は完成乳剤中のハロゲン化銀 1 モルあたり、 6×10^{-5} モル以上、特に 3×10^{-4} モル～ 6×10^{-2} モルが好ましい。晶相制御剤の添加時期としては、ハロゲン化銀粒子の核形成時から物理熟成、粒子成長途中のどの時期でもよい。添加後より（111）面が形成を開始する。晶相制御剤は予め反応容器内に添加してもよいが、小サイズ平板粒子形成する場合には、粒子成長とともに反応容器内に添加し、その濃度を増大させるのが好ましい。

【0129】

核形成時に使用した分散媒量が成長にとって不足の場合には添加により補う必要がある。成長には $10 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ のゼラチンが存在するのが好ましい。補うゼラチンとしてはフタル化ゼラチンあるいはトリメリットゼラチンが好ましい。

粒子形成時の pH は任意であるが中性から酸性領域が好ましい。

【0130】

次に（100）平板粒子について説明する。（100）平板粒子は（100）面を主平面とした平板状粒子である。該主平面の形状は、直角平行四辺形形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した 3～5 角形形状（欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分）、または該欠落部分が 2 つ以上 4 つ以下存在する 4～8 角形形状等がある。

【0131】

欠落した部分を補った直角平行四辺形形状を、補充四辺形とすると、該直角平行四辺形および該補充四辺形の隣接辺比率（長辺の長さ／短辺の長さ）は 1～6、

好ましくは1~4、より好ましくは1~2である。

【0132】

(100) 主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法としては、ゼラチン水溶液のような分散媒中に銀塩水溶液とハロゲン化物塩水溶液を攪拌しながら添加、混合することにより行うが、この時、例えば、特開平6-301129号、同6-347929号、同9-34045号、同9-96881号では、ヨウ化銀またはヨウ化物イオンを、あるいは、臭化銀または臭化物イオンを存在させ、塩化銀との結晶格子の大きさの違いから核に歪みを生じさせ、螺旋転位の様な異方成長性を付与する結晶欠陥を導入する方法が開示されている。該螺旋転位が導入されると、低過飽和条件ではその面での2次元核の形成が律速ではなくなるため、この面での結晶化が進み、螺旋転位を導入することによって平板状の粒子が形成される。ここで低過飽和条件とは臨界添加時の好ましくは35%以下、より好ましくは2~20%を示す。該結晶欠陥が螺旋転位であると確定されたわけでは無いが、転位の導入された方向、あるいは粒子に異方成長性が付与される事から螺旋転位である可能性が高いと考えられている。平板粒子をより薄くする為には、導入された該転位保持が好ましい事が特開平8-122954号、同9-189977号に開示されている。

【0133】

また、特開平6-347928号ではイミダゾール類、3, 5-ジアミノトリアゾール類を用いたり、特開平8-339044号ではポリビニルアルコール類を用いるなどして、(100)面形成促進剤を添加して(100)平板粒子を形成する方法が開示されている。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0134】

高塩化銀粒子とは塩化銀含有量が80モル%以上の粒子をいうが、95モル%以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の粒子はコア部とコア部を取り巻くシェル部よりなる、いわゆるコア／シェル構造をしていることが好ましい。コア部は90モル%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はさらに、ハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっていてもよい。シェル部は全粒子体積の5

0 %以下であることが好ましく、20 %以下であることが特に好ましい。シェル部はヨウ塩化銀もしくは沃臭塩化銀であることが好ましい。シェル部は0.5モル%から13モル%のヨードを含有することが好ましく、1モル%から13モル%で含有することが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は5モル%以下が好ましく、1モル%以下が特に好ましい。

【0135】

臭化銀含有率もコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。臭化銀含有率は20モル%以下が好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（体積換算球相当直径）に特に制限はないが、好ましくは0.1 μm ～0.8 μm 、特に好ましくは0.1 μm ～0.6 μm である。

【0136】

ハロゲン化銀粒子の投影面積径は好ましくは0.2～1.0 μm である。ここでハロゲン化銀粒子の投影面積径とは、電子顕微鏡写真における粒子の投影面積に等しい面積の円の直径を云う。また、厚みは0.2 μm 以下、好ましくは0.1 μm 以下、特に好ましくは0.06 μm 以下である。本発明において全ハロゲン化銀粒子の投影面積の50%以上が、平均アスペクト比（その直径／厚みの比）2以上であり、好ましくは5以上20以下である。

一般に平板粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、したがって本発明における「厚み」とは平板粒子を構成する2つの平行な面の距離で表される。

【0137】

本発明のハロゲン化銀粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。特に全投影面積の50%以上を占める平板粒子の投影面積径の変動係数が20%以下が好ましい。理想的には0%である。

【0138】

晶相制御剤が粒子形成後も粒子表面に存在すると、増感色素の吸着や現像に影響を与える。そのため、晶相制御剤は粒子形成後に除去することが好ましい。ただし、晶相制御剤を除去した場合、高塩化銀（111）平板粒子は、通常の条件

では（111）面を維持するのが困難である。したがって、増感色素等写真的に有用な化合物で置換して粒子形態を保持することが好ましい。この方法については、特開平9-80656号、特開平9-106026号、米国特許第5,221,602号明細書、同第5,286,452号、同第5,298,387号、同第5,298,388号、同第5,176,992号等に記載されている。

【0139】

上記方法により晶相制御剤は粒子から脱着するが、脱着した晶相制御剤を水洗により乳剤外へ除去するのが好ましい。水洗温度としては、保護コロイドとして通常用いられるゼラチンが凝固しない温度で行うことができる。水洗方法としては、フロキュレーション法や限外ろ過法等の種々の公知技術を用いることができる。水洗温度は40℃以上が好ましい。

また、晶相制御剤は低pHで粒子より脱着が促進される。従って、水洗工程のpHは粒子が過度に凝集しない限りの低いpHが好ましい。

【0140】

ハロゲン化銀粒子には周期律表VIII属金属、即ちオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄から選ばれた金属のイオンまたはその錯イオンを単独または組み合わせて用いることができる。更にこれらの金属は、複数種用いてもよい。

【0141】

上記金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中、またはその他の水溶液中に添加するか、あるいは予め、金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形でハロゲン化銀乳剤に添加し、この乳剤を溶解させる等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子に含有せしめることができる。また、金属イオンを該粒子中に含有せしめるには、粒子形成前、粒子形成、粒子形成直後のいずれかで行うことができるが、この添加時期は、金属イオンを粒子のどの位置にどれだけの量含有させるかによって変えることができる。

【0142】

ハロゲン化銀粒子には、用いる金属イオンの提供化合物のうち50モル%以上

、好ましくは80モル%以上が、より好ましくは100モル%がハロゲン化銀粒子表面から粒子体積の50%以下に相当するまでの表面層に局在しているのが好ましい。この表面層の体積は好ましくは30%以下である。金属イオンを表面層に局在させることは、内部感度の上昇を抑制し、高感度を得るのに有利である。こうしたハロゲン化銀粒子の表面層に集中させて金属イオン提供化合物を含有せしめるには、例えば表面層を除いた部分のハロゲン化銀粒子（コア）を形成した後、表面層を形成するための水溶性銀塩溶液とハロゲン化物水溶液の添加にあわせて金属イオン提供化合物を供給することで行うことができる。

【0143】

ハロゲン化銀乳剤は、第VIII族金属以外に、その乳剤粒子形成もしくは物理熟成の過程において種々の多価金属イオン不純物を導入することができる。これらの化合物の添加量は目的に応じて広範囲にわたるが、ハロゲン化銀1モルに対して、 $10^{-9} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0144】

ハロゲン化銀乳剤をその乳剤が用いられる層によってさらにハロゲン化銀乳剤に特徴を出してもよい。特に青感性層に用いる場合においては、ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、ヨウ化銀含有量が3モル%以上が好ましく、5モル%以上が更に好ましい。また、高感度層に用いる場合には投影面積径は1 μm 以上が好ましく、2 μm 以上が更に好ましい。

【0145】

また、感材の圧力耐性付与を持たせるためにハロゲン化銀乳剤に以下の特徴を持たせてもよい。ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子は、主平面の中心から面積で50%以内、好ましくは80%以内の部分に、透過電子顕微鏡で観察した際に転位線が存在しない粒子が全粒子の80%以上を占めることが好ましく、90%以上を占めることが更に好ましい。主平面の中心とは、主平面の面積における重心位置のことである。

【0146】

以下に、本発明の乳剤全般に関わる内容について説明する。

本発明で好ましく用いられる還元増感とは、ハロゲン化銀に対して還元増感剤

を添加する方法、銀熟成と呼ばれる $pA g 1 \sim 7$ の低 $pA g$ 雰囲気下でハロゲン化銀粒子を成長あるいは熟成させる方法、高 pH 熟成と呼ばれる $pH 8 \sim 11$ の高 pH の雰囲気下で成長あるいは熟成させる方法のいずれかを選ぶこともできる。また、これらのうち 2 つ以上の方法を併用することもできる。

特に、還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0147】

還元増感剤として第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、ハイドロキノンおよびその誘導体、カテコールおよびその誘導体、ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジンおよびその誘導体、パラフェニレンジアミンおよびその誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸（二酸化チオ尿素）、シラン化合物、ボラン化合物を挙げることができる。本発明の還元増感にはこれら還元増感剤を選んで用いることができ、また 2 種以上の化合物を併用することもできる。還元増感の方法に関しては米国特許第 2, 518, 698 号、同第 3, 201, 254 号、同第 3, 411, 917 号、同第 3, 779, 777 号、同第 3, 930, 867 号に開示された方法や、還元剤の使用方法に関しては、特公昭 57-33572、同 58-1410、特開昭 57-17983 に開示された方法を使用することができる。還元増感剤としてカテコールおよびその誘導体、ヒドロキシルアミンおよびその誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸（二酸化チオ尿素）、が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀 1 モル当り $10^{-7} \sim 10^{-1}$ モルの範囲が適当である。

【0148】

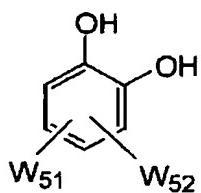
還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。

還元増感する場合、一般式(VI)または一般式(VII)の化合物を用いることが好ましい。

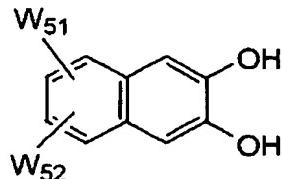
【0149】

【化5】

一般式(VI)



一般式(VII)



【0150】

一般式(VI)および(VII)において、W₅₁、W₅₂はスルホ基または水素原子を表す。但し、W₅₁、W₅₂の少なくとも1つはスルホ基を表す。スルホ基は一般にはナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属塩、またはアンモニウム塩等の水可溶性塩である。好ましい化合物として具体的には、3，5-ジスルホカテコールジナトリウム塩、4-スルホカテコールアンモニウム塩、2，3-ジヒドロキシ-7-スルホナフタレンナトリウム塩、2，3-ジヒドロキシ-6，7-ジスルホナフタレンカリウム塩等があげられる。好ましい添加量は添加する系の温度、pBr、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等により変化しうるが、一般にはハロゲン化銀1モル当たり0.0005モルから0.5モル、より好ましくは0.003モルから0.02モルが用いられる。

【0151】

本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同3,574,628号、特開昭54-10119号、同54-158917号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)アンモニア、(f)チオシアネート等があげられる。

【0152】

特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0153】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドープする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。先述したように、粒子全体にドープする場合と粒子のコア一部のみ、あるいはシェル部のみ、あるいはエピタキシャル部のみにドープする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、磷酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができるものであれば添加できる。例えば、CdBr₂、CdCl₂、Cd(NO₃)₂、Pb(NO₃)₂、Pb(CH₃COO)₂、K₃[Fe(CN)₆]、(NH₄)₄[Fe(CN)₆]、K₃IrCl₆、(NH₄)₃RhCl₆、K₄Ru(CN)₆があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合せて用いてよい。

【0154】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、HCl、HBr）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、KCl、NaCl、KBr、NaBr）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、AgNO₃

) あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、NaCl、KBr、KI）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合せるのも好ましい。

【0155】

米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲン化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレノシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0156】

本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感およびセレン増感のようなカルコゲン増感、金増感およびパラジウム増感のような貴金属増感、並びに還元増感の少なくとも1つをハロゲン化銀乳剤の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合せることは好ましい。

どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができるが、一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0157】

本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス（T. H. James）著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、（T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977）67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,85

7, 711、同第3, 901, 714号、同第4, 266, 018号、および同第3, 904, 415号、並びに英國特許第1, 315, 755号に記載されるようにpAg 5~10、pH 5~8および温度30~80°Cにおいて硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができます。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネット、硫化金、金セレナイトのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、R₂PdX₆またはR₂PdX₄で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0158】

具体的には、K₂PdCl₄、(NH₄)₂PdCl₆、Na₂PdCl₄、(NH₄)₂PdCl₄、Li₂PdCl₄、Na₂PdCl₆またはK₂PdBr₄が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0159】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3, 857, 711号、同第4, 266, 018号および同第4, 054, 457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2, 131, 038号、同第3, 411, 914号、同第3, 554, 757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。

【0160】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量とし

てハロゲン化銀 1 モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} である。チオシアノ化合物あるいはセレノシアノ化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} である。

【0161】

本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀 1 モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0162】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンニウム、セレノ尿素類（例えば、N, N-ジメチルセレノ尿素、N, N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合せて用いた方が好ましい場合がある。

【0163】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素

や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0164】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-プロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0165】

本発明の好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0166】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）チトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号、特公昭52-2866

0号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0167】

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されることが本発明の効果を發揮するのに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレン核、ベンゾインドレン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0168】

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核の5～6員複素環核を適用することができる。

【0169】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0170】

増感色素を乳剤中に添加する時期は、これまで有用であると知られている乳剤調製の如何なる段階であってもよい。もっとも普通には化学増感の完了後塗布までの時期に行なわれるが、米国特許第3, 628, 969号、および同第4, 225, 666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に行なうことも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 225, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってもよい。

添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり、 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。

【0171】

次に本発明の感光材料において用い得る化合物について説明する。

一般式(I)で表される本発明の化合物は、乳剤調製時、工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することも出来る。本発明の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加しても良い。

【0172】

一般式(I)で表される本発明の化合物は、乳剤層中に使用するのが好ましいが、乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

【0173】

本発明に用いる化合物について詳細に説明する。一般式(I)中、Xで表されるハロゲン化銀吸着基としては、N、S、P、SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも1つを有し、好ましくは銀イオンリガンド構造のものである。kが2以上の場合、複数個のXは、同じでも異なっていてもよい。銀イオンリガンド構造のものとしては以下が挙げられる。

【0174】

一般式 (X-1)

-G₁-Z₁-R₁

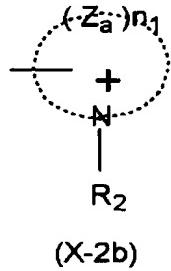
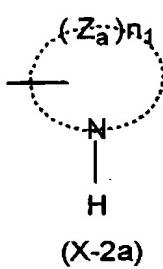
式中、G₁は2価の連結基であり、2価の複素環基、または2価の複素環基と置換もしくは無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、SO₂基のいずれかとが結合した2価の基を表す。Z₁は、S、SeまたはTe原子を表す。R₁は水素原子またはZ₁の解離体となった場合に必要な対イオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンおよびアンモニウムイオンを表す。

【0175】

一般式 (X-2a)、(X-2b)

【0176】

【化6】



【0177】

一般式 (X-2a)、(X-2b) は環形成されており、その形態は、5～7員の複素飽和環、複素不飽和環、不飽和炭素環である。Z_aは、O、N、S、Se またはTe 原子を表し、n₁は0～3の整数を表す。R₂は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基を表す。n₁が2以上のとき、複数個のZ_aは同じでも異なっていてもよい。

【0178】

一般式 (X-3)

-R₃-(Z₂)n₂-R₄

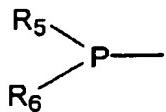
式中、Z₂はS、Se またはTe 原子を表し、n₂は1～3の整数を表す。R₃は2価の連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、2価の複素環基、または2価の複素環基とアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、SO₂基のいずれかとが結合した2価の基を表す。R₄はアルキル基、アリール基または複素環基を表す。n₂が2以上のとき、複数のZ₂は、同じでも異なっていてもよい。

【0179】

一般式 (X-4)

【0180】

【化7】



【0181】

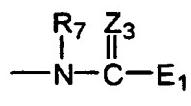
式中、R₅およびR₆は各々独立してアルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0182】

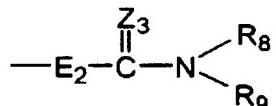
一般式 (X-5a)、(X-5b)

【0183】

【化8】



(X-5a)



(X-5b)

【0184】

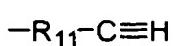
式中、Z₃は、S、SeまたはTe原子を表し、E₁は水素原子、NH₂、NH_{R10}、N(R₁₀)₂、NHN(R₁₀)₂、OR₁₀またはSR₁₀を表す。E₂は2価の連結基であり、NH、NR₁₀、NHNR₁₀、OまたはSを表す。R₇、R₈およびR₉は各々独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表し、R₈とR₉は互いに結合して環を形成してもよい。R₁₀は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基を表す。

【0185】

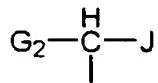
一般式 (X-6a)、(X-6b)

【0186】

【化9】



(X-6a)



(X-6b)

【0187】

式中、 R_{11} は2価の連結基であり、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基または2価の複素環基を表す。 G_2 および J は各々独立して、 COOR_{12} 、 SO_2R_{12} 、 COR_{12} 、 SOR_{12} 、 CN 、 CHO または NO_2 を表す。 R_{12} はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

【0188】

一般式(X-1)について詳細に説明する。式中、 G_1 で表される連結基としては、それぞれ炭素数1～20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン）、炭素数3～18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えばシクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシン）、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルケニレン基（例えばエテン、2-ブテン）、炭素数2～10のアルキニレン基（例えばエチナ）、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン）が挙げられる。

【0189】

式中、 G_1 で表される SO_2 基としては、 $-\text{SO}_2-$ 基の他に、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキレン基あるいは炭素数2～10のアルケニレン基と結合した $-\text{SO}_2-$ 基が挙げられる。

【0190】

さらに、 G_1 で表される2価の連結基としては、2価の複素環基、または2価の複素環基とアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、

SO_2 基のいずれかとが結合した2価の基、またはこれらの基の複素環部分がベンゾ縮合またはナフト縮合されたもの（例えば、2, 3-テトラゾールジイル、1, 3-トリアゾールジイル、1, 2-イミダゾールジイル、3, 5-オキサジアゾールジイル、2, 4-チアゾールジイル、1, 5-ベンゾイミダゾールジイル、2, 5-ベンゾチアゾールジイル、2, 5-ベンゾオキサゾールジイル、2, 5-ピリミジンジイル、3-フェニル-2, 5-テトラゾールジイル、2, 5-ピリジンジイル、2, 4-フランジイル、1, 3-ピペリジンジイル、2, 4-モルホリンジイル）が挙げられる。

【0191】

上記式中、 G_1 には可能な限り置換基を有していてもよい。置換基を以下に示すが、これら置換基をここでは置換基Yと称する。

【0192】

置換基としては例えばハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、t-ブチル）、アルケニル基（例えばアリル、2-ブテニル）、アルキニル基（例えばプロパルギル）、アラルキル基（例えばベンジル）、アリール基（例えばフェニル、ナフチル、4-メチルフェニル）、複素環基（例えばピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジニル、モルホリル）、アルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、エトキシエトキシ、メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ、2-ナフチルオキシ）、アミノ基（例えば無置換アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、エチルアミノ、アニリン）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、ウレイド基（例えば無置換ウレイド、N-メチルウレイド）、ウレタン基（例えばメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ）、スルフォニルアミノ基（例えばメチルスルフォニルアミノ、フェニルスルフォニルアミノ）、スルファモイル基（例えば無置換スルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、カルバモイル基（例えば無置換カルバモイル、N, N-ジエチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル）、スルホニル基（例えばメシル、トシリ）、スルフィニ

ル基（例えばメチルスルフィニル、フェニルスルフィニル）、アルキルオキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、アシル基（例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ）、リン酸アミド基（例えばN, N-ジエチルリン酸アミド）、シアノ基、スルホ基、チオスルホン酸基、スルфин酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、アンモニオ基、ホスホニオ基、ヒドラジノ基、チアゾリノ基が挙げられる。また、置換基が2つ以上ある時は同じでも異なっていてもよく、置換基はさらに置換基を有していてもよい。

【0193】

一般式(X-1)の好ましい例を示す。

好ましい一般式(X-1)としては、G₁は炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基、置換もしくは無置換のアルキレン基またはアリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合またはナフト縮合された5～7員環を形成する複素環基が挙げられる。Z₁としてはS、Seが挙げられ、R₁としては、水素原子、ナトリウムイオン、カリウムイオンが挙げられる。

【0194】

さらに好ましくは、G₁は、炭素数6～8の置換もしくは無置換のアリーレン基と結合された、またはベンゾ縮合された5～6員環を形成する複素環基であり、最も好ましくは、アリーレン基と結合された、もしくはベンゾ縮合された5～6員環を形成する複素環基である。さらに好ましいZ₁はSであり、R₁は、水素原子、ナトリウムイオンである。

【0195】

一般式(X-2a)および(X-2b)について詳細に説明する。

式中、R₂で表されるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、n-ブトキ

シプロピル、メトキシメチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数2～10のアルケニル基（例えばアリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）、炭素数2～10のアルキニル基（例えばプロパルギル、3-ペンチニル）、炭素数6～12のアラルキル基（例えばベンジル）等が挙げられる。アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば無置換フェノール、4-メチルフェノール）等が挙げられる。

上記R₂はさらに置換基Y等を有してもよい。

【0196】

一般式(X-2a)および(X-2b)の好ましい例を示す。

式中、好ましくはR₂が水素原子、炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Z_aはO、NまたはSであり、n₁が1～3の整数である。

【0197】

さらに好ましくは、R₂が水素原子および炭素数1～4のアルキル基であり、Z_aはNまたはSであり、n₁が2もしくは3である。

【0198】

次に一般式(X-3)について詳細に説明する。

式中、R₃で表される連結基としては、それぞれ炭素数1～20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、イソプロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン）、炭素数3～18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えばシクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシン）、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルケニレン基（例えばエテン、2-ブテニレン）、炭素数2～10のアルキニレン基（例えばエチレン）、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン）が挙げられ、複素環基としては、置換もしくは無置換の複素環基、およびアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、又はさらに複素環基が結合されたもの（例えば2,5-ピリジンジイル、3-フェニ

ル-2, 5-ピリジンジイル、1, 3-ピペリジンジイル、2, 4-モルホリンジイル) が挙げられる。

【0199】

式中、 R_4 で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、メトキシメチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）が挙げられ、アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば無置換フェニル、2-メチルフェニル）が挙げられる。

【0200】

複素環基としては、無置換もしくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、又は、さらに複素環基が置換されたもの（例えばピリジル、3-フェニルピリジル、ピペリジル、モルホリル）が挙げられる。

上記 R_4 はさらに置換基Y等を有してもよい。

【0201】

一般式（X-3）の好ましい例を示す。

式中、好ましくは R_3 は炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキレン基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基であり、 R_4 は炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 Z_2 はSまたはSeであり、 n_2 は1～2である。

【0202】

さらに好ましくは、 R_3 は炭素数1～4のアルキレン基であり、 R_4 は炭素数1～4のアルキル基であり、 Z_2 はSであり、 n_2 は1である。

【0203】

次に一般式（X-4）について詳細に説明する。

式中、R₅およびR₆で表されるアルキル基、アルケニル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数2～10のアルケニル基（例えばアリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）が挙げられる。アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば無置換フェニル、4-メチルフェニル）が挙げられ、複素環基としては無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、又はさらに複素環基が置換されたもの（例えばピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリル）が挙げられる。

上記式中、R₅およびR₆にはさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0204】

一般式(X-4)の好ましい例を示す。

式中、好ましくはR₅およびR₆が炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基である。

さらに好ましくはR₅およびR₆が、炭素数6～8のアリール基である。

【0205】

次に一般式(X-5a)および(X-5b)について詳細に説明する。式中、E₁で表される基としてはNH₂、NHCH₃、NHC₂H₅、NPh、N(CH₃)₂、N(Ph)₂、NHNHC₃H₇、NHNPh、OC₄H₉、OPh、SCH₃、等が挙げられ、E₂としては、NH、NCH₃、NC₂H₅、NPh、NHNC₃H₇、NHNPh等が挙げられる（ここで、Ph=フェニル基（以下、同じ。））。

【0206】

一般式(X-5a)および(X-5b)中、R₇、R₈およびR₉で表されるア

ルキル基、アルケニル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖または、分岐のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、n-ブトキシプロピル、メトキシメチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）、炭素数2～10のアルケニル基（例えば、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル）が挙げられる。アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、無置換フェニル、4-メチルフェニル）が挙げら、複素環基としては無置換もしくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、又はさらに複素環基が置換されたもの、（例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリル）が挙げられる。

R₇、R₈およびR₉はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0207】

一般式(X-5a)および(X-5b)の好ましい例を示す。

式中、好ましくはE₁はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基またはアルコキシ基であり、E₂はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、R₇、R₈およびR₉は炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Z₃はSまたはSeである。

【0208】

さらに好ましくは、E₁はアルキル置換もしくは無置換のアミノ基であり、E₂はアルキル置換もしくは無置換のアミノ連結基であり、R₇、R₈およびR₉は炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、Z₃はSである。

【0209】

次に一般式(X-6a)および(X-6b)について詳細に説明する。

式中、G₂及びJで表される基としてはCOOCH₃、COOC₃H₇、COOC₆H₁₃、COOPh、SO₂CH₃、SO₂C₄H₉、COC₂H₅、COPh、SOC

H_3 、 SOPh 、 CN 、 CHO 、 NO_2 等が挙げられる。

【0210】

式中、 R_{11} で表される連結基としては、それぞれ炭素数1～20の置換もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペンチレン、2-ヒドロキシトリメチレン）、炭素数3～18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えばシクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン）、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルケニレン基（例えばエテン、2-ブテニレン）、炭素数2～10のアルキニレン基（例えばエチエン）、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン）が挙げられる。

【0211】

さらに、 R_{11} で表される2価の連結基としては、2価の複素環基、又は2価の複素環基とアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、 SO_2 基のいずれかとが結合した2価の基（例えば2,5-ピリジンジイル、3-フェニル-2,5-ピリジンジイル、2,4-フランジイル、1,3-ピペリジンジイル、2,4-モルホリンジイル）が挙げられる。

式中、 R_{11} はさらに置換基Y等を有していてもよい。

【0212】

一般式(X-6a)および(X-6b)の好ましい例を示す。

式中、好ましくは G_2 およびJが炭素数2～6のカルボン酸エステル類およびカルボニル類であり、 R_{11} が炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリーレン基である。

【0213】

さらに好ましくは、 G_2 およびJが炭素数2～4のカルボン酸エステル類であり、 R_{11} が炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキレン基または炭素数6～8の置換もしくは無置換のアリーレン基である。

【0214】

Xで表されるハロゲン化銀吸着基の好ましい一般式の序列は(X-1) > (X

$(X - 2a) > (X - 2b) > (X - 3) > (X - 5a) > (X - 5b) > (X - 4)$
 $) > (X - 6a) > (X - 6b)$ である。

【0 2 1 5】

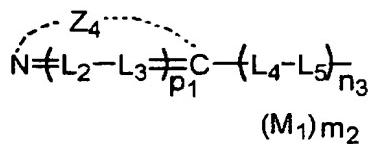
次に、一般式(I)中、Xで表される光吸收基について詳細に説明する。

一般式(I)中、Xで表される光吸收基としては以下が挙げられる。

一般式 (X - 7)

[0 2 1 6])

【化 10】



【0217】

式中、 Z_4 は5または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、 L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 はメチン基を表す。 p_1 は0または1を表し、 n_3 は0～3の整数を表す。 M_1 は電荷均衡対イオンを表し、 m_2 は分子の電荷を中和するために必要な0～10の数を表す。 Z_4 が形成する含窒素複素環には、ベンゼン環のような不飽和炭素環が縮合していてもよい。

【0218】

式中、Z₄で表される5または6員の含窒素複素環としては、チアゾリジン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、3, 3-ジアルキルインドレニン核（例えば、3, 3-ジメチルインドレニン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4, 5-b]キノキザリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核等が挙げられる。

Z_4 で表される5または6員の含窒素複素環は前述の置換基Yを有していてもよい。

【0219】

式中、 L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 はそれぞれ独立したメチル基を表す。 L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 で表されるメチル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、置換もしくは無置換の炭素数1～15のアルキル基（例えばメチル、エチル、2-カルボキシエチル）、置換もしくは無置換の炭素数6～20のアリール基（例えばフェニル、o-カルボキシフェニル）、置換もしくは無置換の炭素数3～20の複素環基（例えばN、N-ジエチルバルビツール酸）、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、フッ素、沃素）、炭素数1～15のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ）、炭素数1～15のアルキルチオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ）、炭素数6～20のアリールチオ基（例えばフェニルチオ）、炭素数0～15のアミノ基（例えばN、N-ジフェニルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノ、N-メチルピペラジン）等が挙げられる。

また、他のメチル基と環を形成してもよい。あるいは、その他の部分と環を形成することもできる。

【0220】

式中、 M_1 は光吸收基のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン（ H^+ ）、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）等の無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）等の有機陽イオンが挙げられる。陰イオンも無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ素イオン、塩素イオン、沃素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えば、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば、1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えば、メチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアノ酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げ

られる。さらに、イオン性ポリマーまたは逆電荷を有する光吸收基を用いてもよい。

【0221】

本発明では例えば、スルホ基を SO_3^- 、カルボキシ基を CO_2^- と表記しているが、対イオンが水素イオンである時は各々 SO_3H 、 CO_2H と表記することができる。

式中、 m_2 は電荷を均衡させるために必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合は0である。

【0222】

一般式(X-7)の好ましい例を示す。

好ましい一般式(X-7)としては、 Z_4 がベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンゾイミダゾール核またはキノリン核であり、 L_2 、 L_3 、 L_4 および L_5 が無置換のメチン基であり、 p_1 が0であり、 n_3 が1もしくは2である。

【0223】

さらに好ましくは、 Z_4 がベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核であり、 n_3 が1である。特に好ましい Z_4 はベンゾチアゾール核である。

【0224】

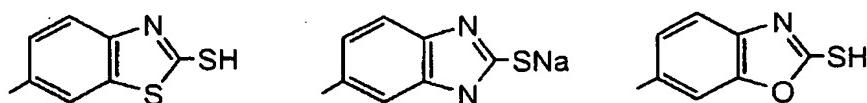
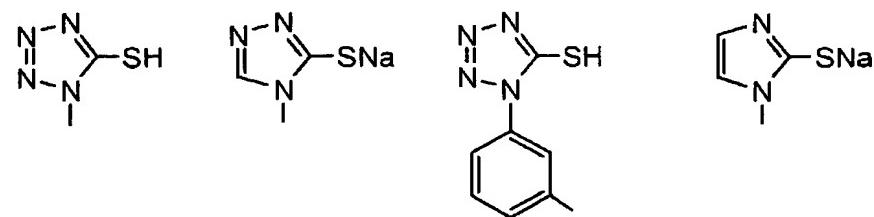
一般式(I)中、好ましいkは0もしくは1であり、さらに好ましくは1である。

【0225】

以下に本発明に用いられるX基の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれに限定されるものではない。

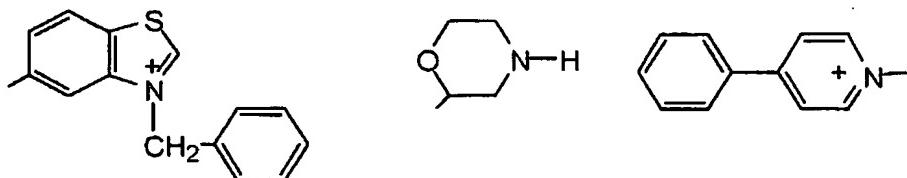
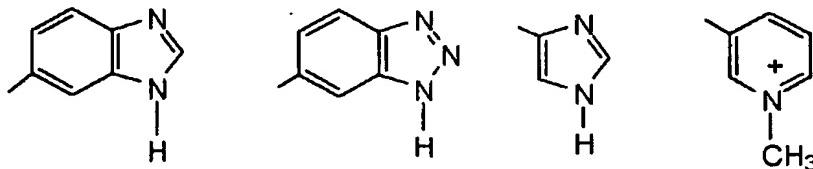
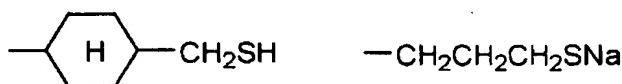
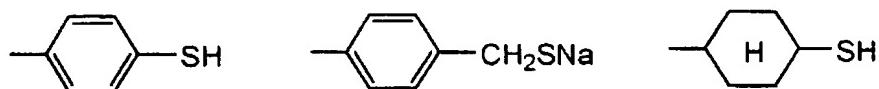
【0226】

【化 1 1】



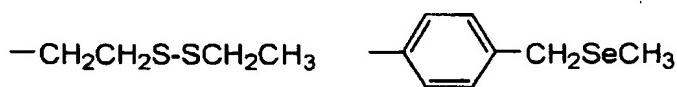
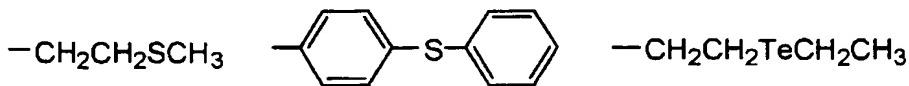
〔0227〕

【化 1 2】



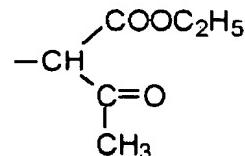
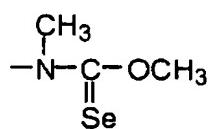
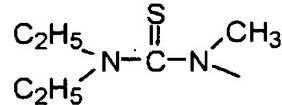
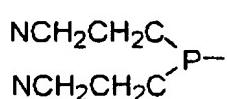
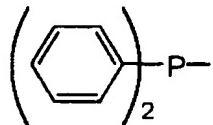
[0228]

【化 1 3】



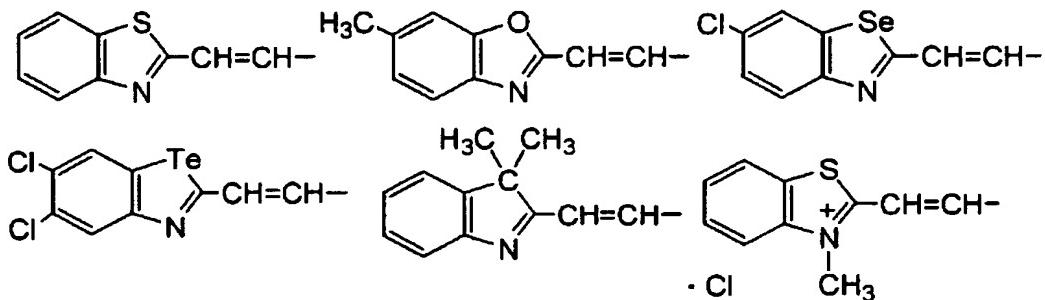
【0229】

【化14】



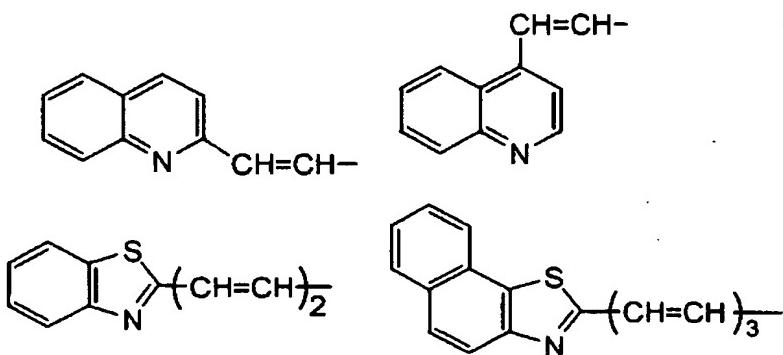
【0230】

【化15】



【0231】

【化16】



【0232】

次に一般式(I)中、Lで表される連結基について詳細に説明する。

一般式(I)中、Lで表される連結基としては、それぞれ炭素数1～20の置換

もしくは無置換の直鎖または分岐のアルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、3-オキサペニチレン、2-ヒドロキシトリメチレン）、炭素数3～18の置換もしくは無置換の環状アルキレン基（例えば、シクロプロピレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン）、炭素数2～20の置換もしくは無置換のアルケニレン基（例えば、エテン、2-ブテニレン）、炭素数2～10のアルキニレン基（例えば、エチエン）、炭素数6～20の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、無置換p-フェニレン、無置換2,5-ナフチレン）、複素環連結基（例えば、2,6-ピリジンジイル）、カルボニル基、チオカルボニル基、イミド基、スルホニル基、スルホン酸基、エステル基、チオエステル基、アミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、チオスルホニル基、等が挙げられる。また、これらの連結基が、互いに連結して新たに連結基を形成してもよい。mが2以上の場合、複数個のLは同じでも異なっていてもよい。

【0233】

Lはさらに前述の置換基Y等を有していてもよい。

好ましい連結基Lとしては、炭素数1～10の無置換のアルキレン基とアミノ基、アミド基、チオエーテル基、ウレイド基またはスルホニル基と連結した炭素数1～10のアルキレン基が挙げられ、さらに好ましくは炭素数1～6の無置換のアルキレン基とアミノ基、アミド基またはチオエーテル基と連結した炭素数1～6のアルキレン基が挙げられる。

【0234】

一般式(I)中、好ましいmは0もしくは1であり、さらに好ましくは1である。

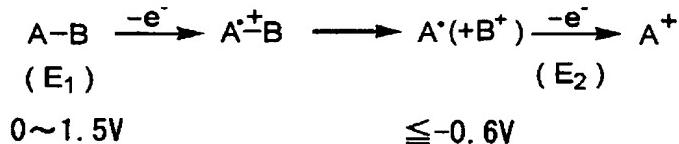
【0235】

次に電子供与基Aについて詳細に説明する。

A-B部が酸化及びフラグメント化を受けて電子を発生してラジカルA[·]が生成し、さらにラジカルA[·]が酸化を受けて電子を発生させ、高感度化する反応過程を以下に示す。

【0236】

【化17】



【0237】

Aは電子供与基であるので、いずれの構造のものでも芳香基上の置換基はAが電子過多である状態にするように選定するのが好ましい。例えば、芳香環が電子過多でない場合は、電子供与性基を導入し、逆にアントラセンのように非常に電子過多となっているような場合は、電子吸引性基を導入してそれぞれ酸化電位を調節するのが好ましい。

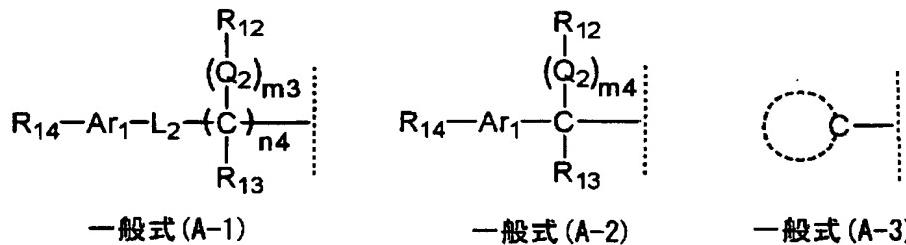
【0238】

好ましい、A基は次の一般式を有するものである。

一般式 (A-1) 、 (A-2) 、 (A-3)

【0239】

【化18】



【0240】

一般式 (A-1) および (A-2) 中、R₁₂およびR₁₃はそれぞれ独立して水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基、アルキレン基およびアリーレン基を表し、R₁₄はアルキル基、COOH、ハロゲン、N (R₁₅)₂、O R₁₅、SR₁₅、CHO、COR₁₅、COOR₁₅、CONHR₁₅、CON (R₁₅)₂、SO₃R₁₅、SO₂NHR₁₅、SO₂NR₁₅、SOR₁₅、CSR₁₅を表す。Ar₁はアリーレン基、複素環基を表す。R₁₂とR₁₃およびR₁₂とAr₁は結合して環を形成してもよい。Q₂はO、S、Se又はTeを表し、m₃お

より m_4 は0もしくは1を表し、 n_4 は1～3の整数を表す。 L_2 はN-R（ここで、Rは、置換もしくは無置換のアルキル基を表す。）、N-Ar、O、S、Seを表す。 R_{12} と R_{13} 、 R_{12} とAr₁がそれぞれ結合して形成する環状形態は、5～7員の複素環基もしくは不飽和環を表す。 R_{15} は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。一般式(A-3)の環状形態は、置換もしくは無置換の5～7員環の不飽和環または複素環基を表す。

【0241】

一般式(A-1)、(A-2)および(A-3)について詳細に説明する。

式中、 R_{12} および R_{13} で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、ジエチルアミノエチル、ジブチルアミノエチル、n-ブトキシメチル、メトキシメチル）、炭素数3～6の置換もしくは無置換の環状アルキル基（例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル）が挙げられ、アリール基としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば無置換フェニル、2-メチルフェニル）が挙げられる。

【0242】

アルキレン基としては、炭素数1～10の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、メトキシエチレン）が挙げられ、アリーレン基としては炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば無置換フェニレン、2-メチルフェニレン、ナフチレン）が挙げられる。

【0243】

一般式(A-1)および(A-2)中、 R_{14} で表される基としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、2-ペニチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、n-ブトキシメチル）、COOH基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子）、OH、N(CH₃)₂、NPh₂、OCH₃、OPh、SC

H_3 、 SPh 、 CHO 、 COCH_3 、 COPh 、 COOC_4H_9 、 COOCH_3 、 CONHC_2H_5 、 $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 SO_3CH_3 、 $\text{SO}_3\text{C}_3\text{H}_7$ 、 SO_2NHCH_3 、 $\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 、 SOCH_3 、 CSPh 、 CSCH_3 が挙げられる。

【0244】

一般式（A-1）および（A-2）で表される Ar_1 としては、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル、2-メチルフェニル、ナフチル）、置換もしくは無置換の複素環基（例えば、ピリジル、3-フェニルピリジル、ピペリジル、モルホリル）が挙げられる。

【0245】

一般式（A-1）で表される L_2 としては、 NH 、 NCH_3 、 NC_4H_9 、 NC_3H_7 （i）、 NPh 、 $\text{NPh}-\text{CH}_3$ 、 O 、 S 、 Se 、 Te が挙げられる。

【0246】

一般式（A-3）の環状形態としては、不飽和の5～7員炭素環、複素環（例えば、フリル、ピペリジル、モルホリル）が挙げられる。

【0247】

一般式（A-1）および（A-2）中の R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 Ar_1 、 L_2 、および一般式（A-3）中の環状上には前述の置換基Y等をさらに有してもよい。

【0248】

一般式（A-1）、（A-2）および（A-3）の好ましい例を示す。

一般式（A-1）および（A-2）中、好ましくは R_{12} 、 R_{13} が炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、アルキレン基、または炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 R_{14} が炭素数1～6の置換もしくは無置換のアルキル基、炭素数1～4のアルキル基でモノ置換またはジ置換されたアミノ基、カルボン酸、ハロゲンまたは炭素数1～4のカルボン酸エステルであり、 Ar_1 が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、 Q_2 が O 、 S または Se であり、 m_3 及び m_4 が0もしくは1であり、 n_4 が1～3であり、 L_2 が、炭素数0～3のアルキル置換されたアミノ基である。

一般式（A-3）中、好ましい環状形態は5～7員環の複素環である。

【0249】

一般式（A-1）および（A-2）中、さらに好ましくは、R₁₂、R₁₃が炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキル基またはアルキレン基であり、R₁₄が炭素数1～4の無置換のアルキル基、炭素数1～4のモノアミノ置換もしくはジアミノ置換されたアルキル基であり、A_{r1}が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、Q₂がOまたはSであり、m₃及びm₄が0であり、n₄が1であり、L₂が炭素数0～3のアルキル置換されたアミノ基である。

一般式（A-3）中、さらに好ましい環状形態は5～6員環の複素環である。

【0250】

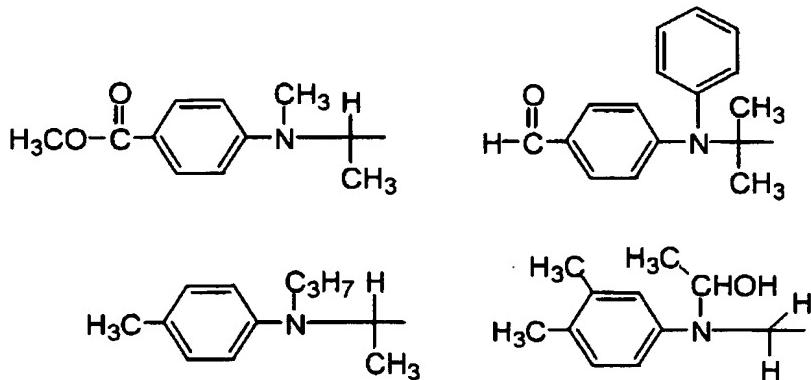
A基がL基（m=0の場合は、X基）と結合する部分はA_{r1}およびR₁₂またはR₁₃である。

【0251】

以下に本発明に用いられるA基の具体例を挙げるが、本発明に用いられる化合物はこれに限定されるものではない。

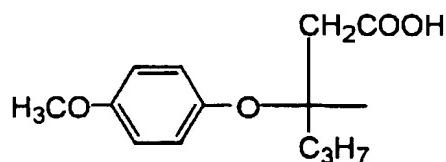
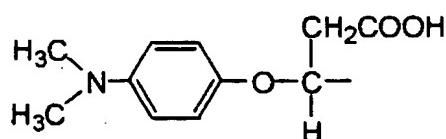
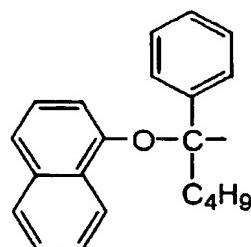
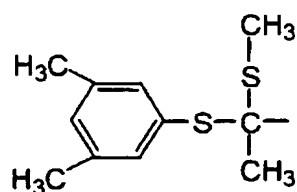
【0252】

【化19】



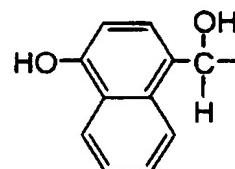
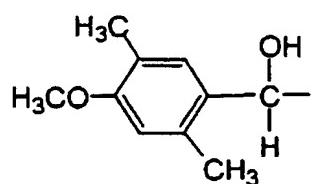
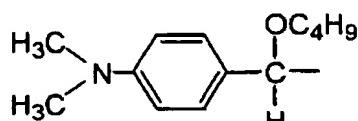
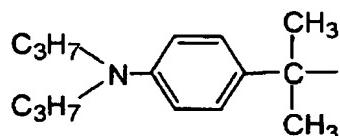
【0253】

【化20】



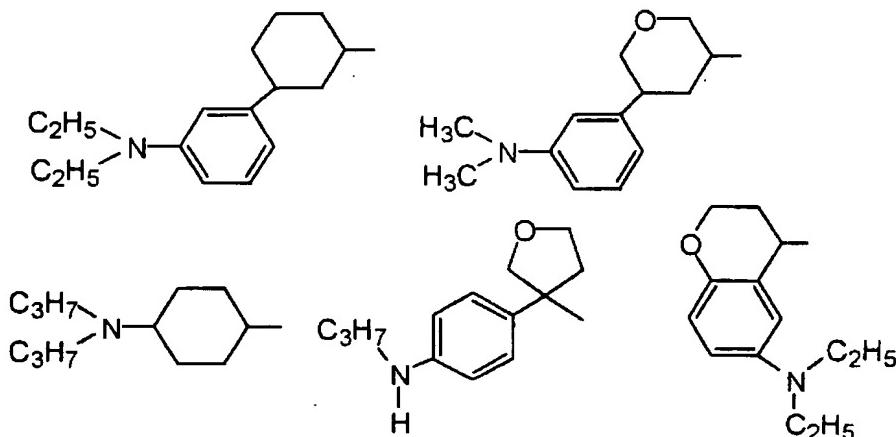
【0254】

【化21】



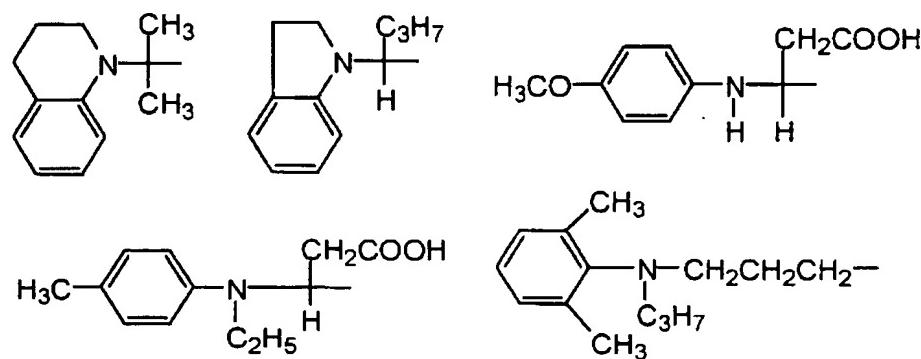
【0255】

【化22】



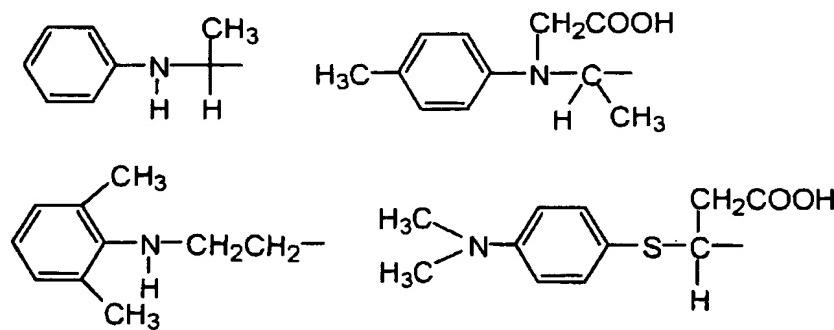
【0256】

【化23】



【0257】

【化24】



【0258】

次にB基について詳細に説明する。

Bが水素原子の場合は酸化後、分子内塩基によって脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する。

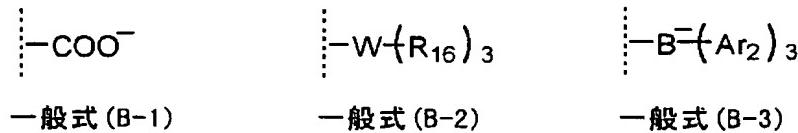
【0259】

好みしい、B基は水素原子および次の一般式を有するものである。

一般式 (B-1) 、 (B-2) 、 (B-3)

【0260】

【化25】



【0261】

一般式 (B-1) 、 (B-2) および (B-3) 中、WはSi、SnまたはGeを表し、R₁₆は各々独立してアルキル基を表し、Ar₂は各々独立してアリール基を表す。

【0262】

一般式 (B-2) および (B-3) は吸着基Xと結合させることができる。

【0263】

一般式 (B-1) 、 (B-2) および (B-3) について詳細に説明する。式中、R₁₆で表されるアルキル基としては、炭素数1～6の置換もしくは無置換の直鎖、または分岐のアルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル、t-オクチル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシエチル、n-ブトキシエチル、メトキシメチル）、炭素数6～12の置換もしくは無置換のアリール基（例えば、フェニル、2-メチルフェニル）が挙げられる。

【0264】

一般式（B-2）および（B-3）中のR₁₆およびA_{r2}は前述の置換基Y等をさらに有していてもよい。

【0265】

一般式（B-1）、（B-2）および（B-3）の好ましい例を以下に示す。

一般式（B-2）および（B-3）中、好ましくは、R₁₆が炭素数1～4の置換もしくは無置換のアルキル基であり、A_{r2}が炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはS_iまたはS_nである。

【0266】

一般式（B-2）および（B-3）中、さらに好ましくは、R₁₆が炭素数1～3の置換もしくは無置換のアルキル基であり、A_{r2}が炭素数6～8の置換もしくは無置換のアリール基であり、WはS_iである。

【0267】

一般式（B-1）、（B-2）および（B-3）中、最も好ましいのは、B-1のCOO⁻およびB-2におけるS_i-(R₁₆)₃である。

【0268】

一般式(I)中、好ましいnは1である。

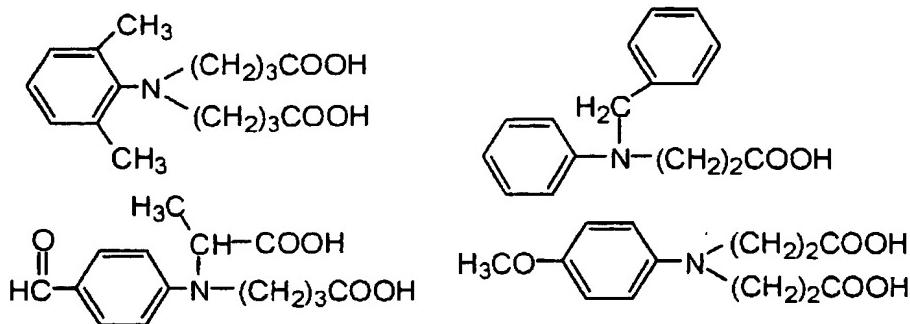
なお、一般式(I)において、nが2の場合、2つの(A-B)は、同じでも異なるっていてもよい。

【0269】

以下に本発明で用いられるA-B基の例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

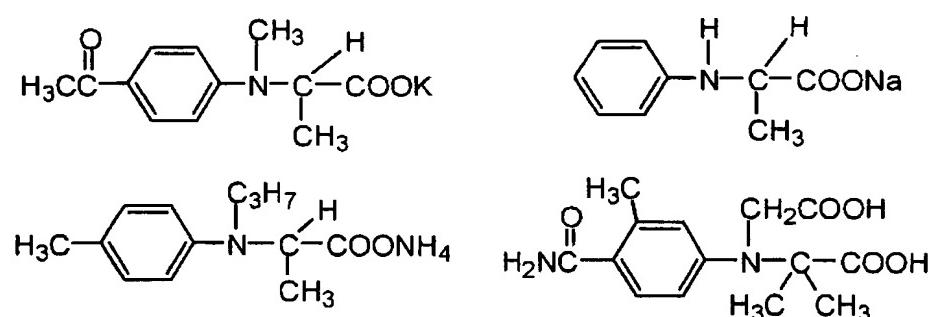
【0270】

【化26】



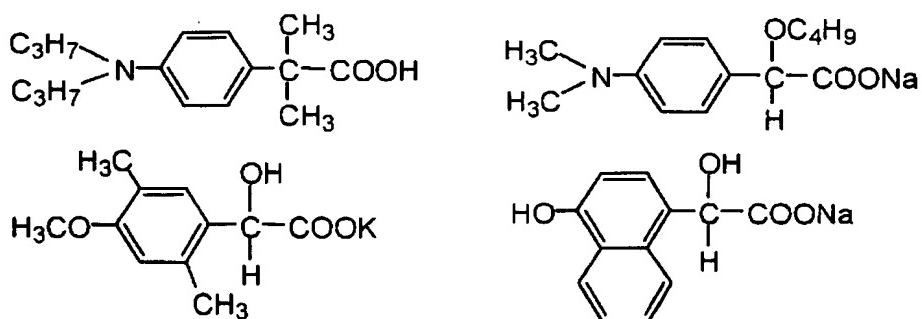
【0271】

【化27】



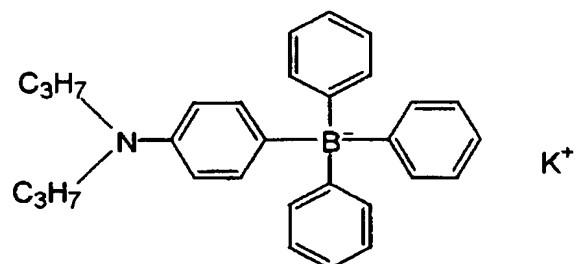
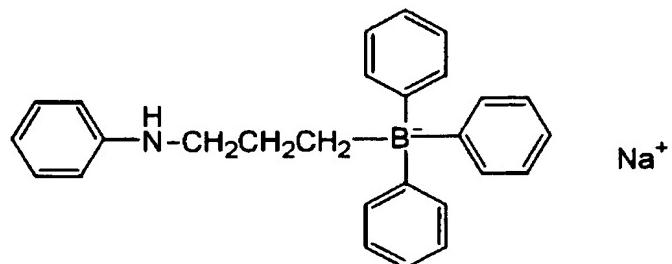
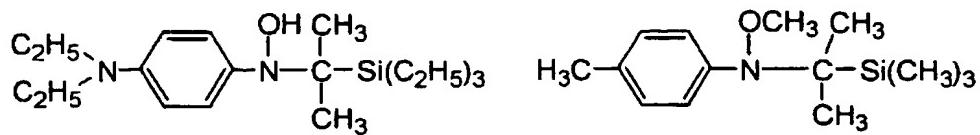
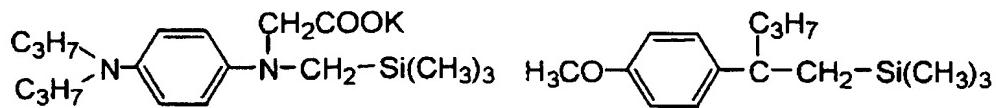
【0272】

【化28】



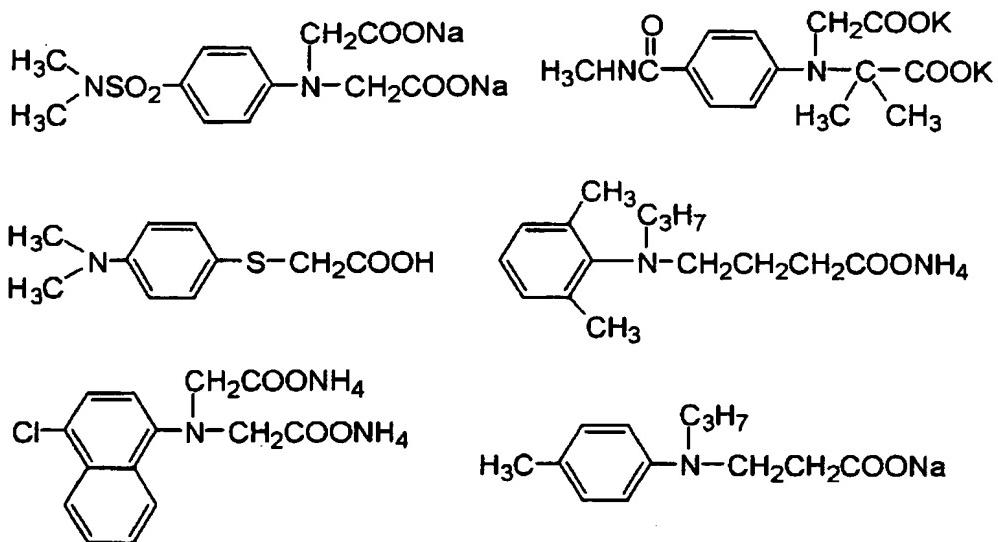
【0273】

【化29】



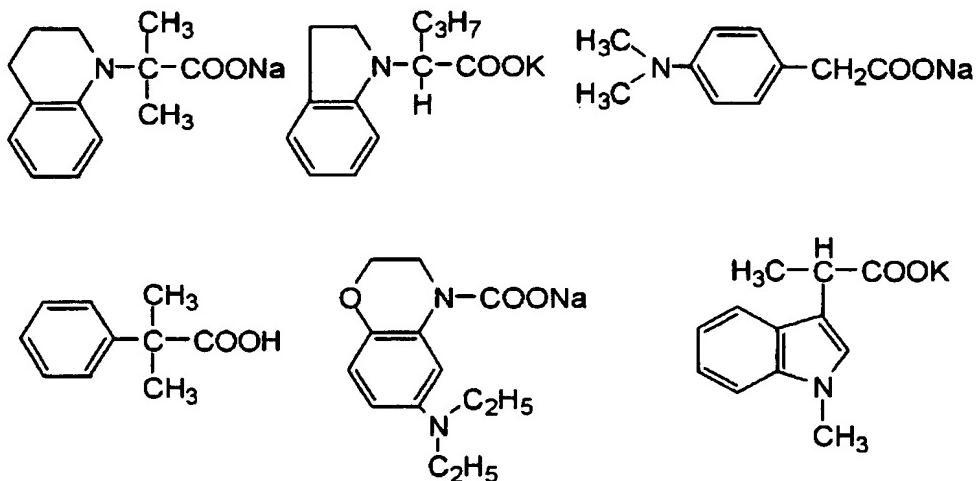
【0274】

【化30】



【0275】

【化31】



【0276】

上記化合物A-Bの電荷バランスに必要な対イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、およびテトラメチルグアニジニウムイオンが挙げられる。

【0277】

A-Bの好ましい酸化電位は0～1.5Vであり、より好ましくは0～1.0

Vであり、さらに好ましくは0.3～1.0Vの範囲である。

【0278】

結合開裂反応から生じるラジカルA⁺(E₂)の好ましい酸化電位は-0.6～-2.5Vであり、より好ましくは-0.9～-2Vであり、さらに好ましくは-0.9～-1.6Vの範囲である。

【0279】

酸化電位の測定法は以下の通りである。

E₁はサイクリックボルタンメトリー法で行うことができる。電子供与体Aをアセトニトリル／0.1Mか塩素酸リチウムを含有する水80%／20%（容量%）の溶液に溶解させる。ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、飽和カロメル電極（SCE）を参照電極に用いる。25℃で、0.1V／秒の電位走査速度で測定する。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。これらA-B化合物のE₁値は欧州特許第93,731A1に記載されている。

【0280】

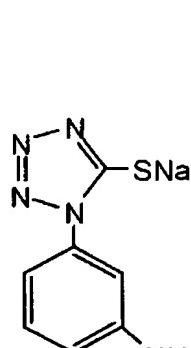
ラジカルの酸化電位測定は過度的な電気化学およびパルス放射線分解法によつて行われる。これらはJ. Am. Chem. Soc. 1988, 110, . 132、同1974, 96, . 1287、同1974, 96, . 1295で報告されている。

【0281】

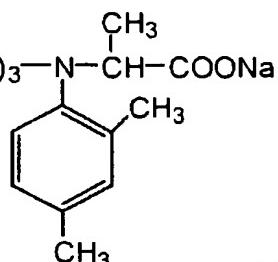
以下に一般式(I)で表される化合物の具体例を記すが、本発明に用いられる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0282】

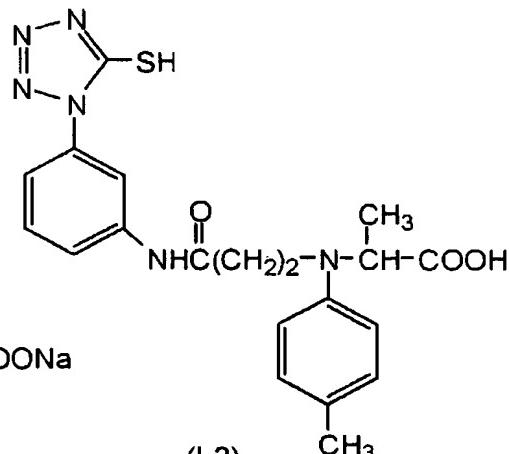
【化32】



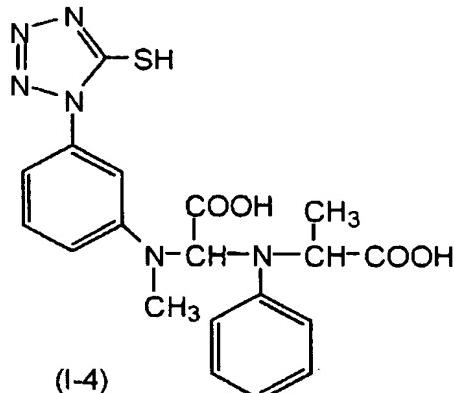
(I-1)



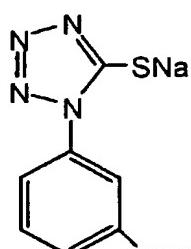
(I-2)



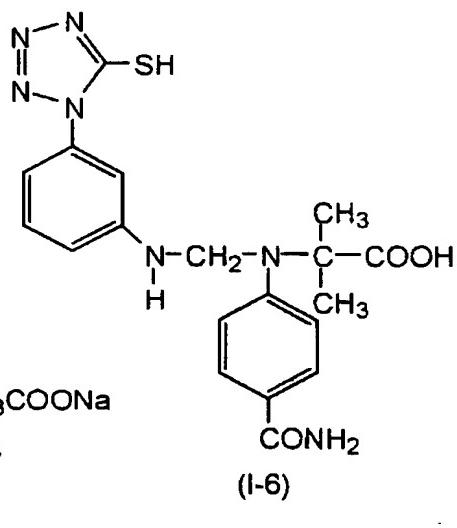
(I-3)



(I-4)



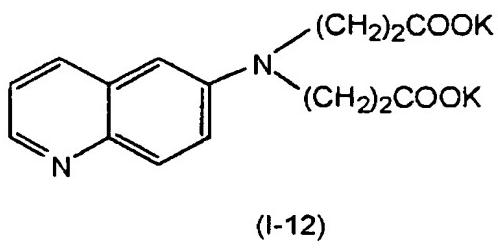
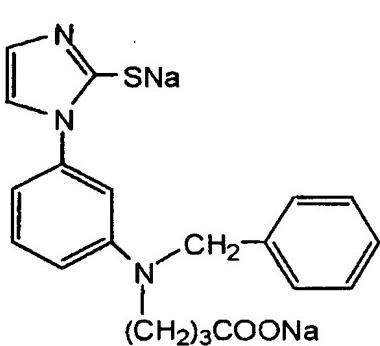
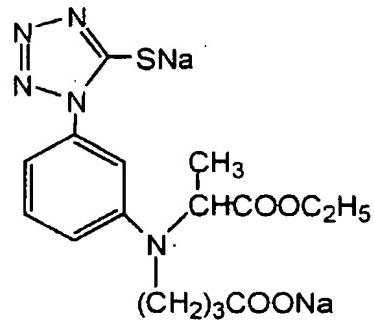
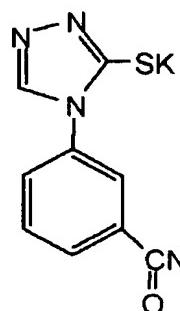
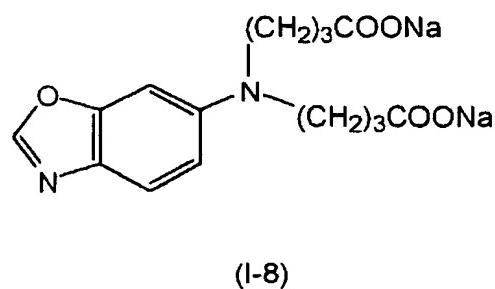
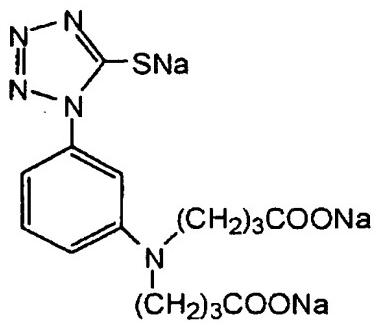
(I-5)



(I-6)

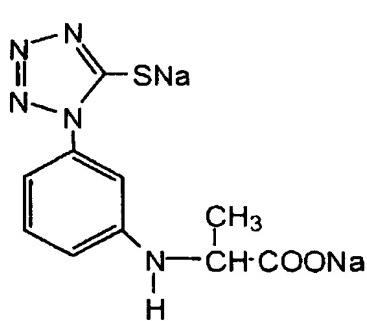
【0283】

【化33】

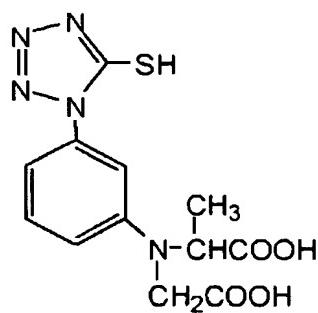


【0284】

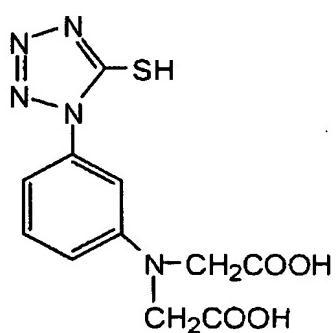
【化34】



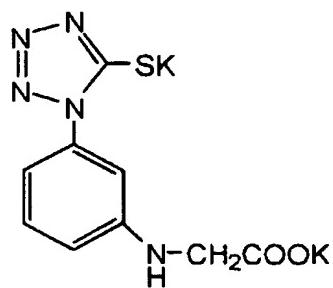
(I-13)



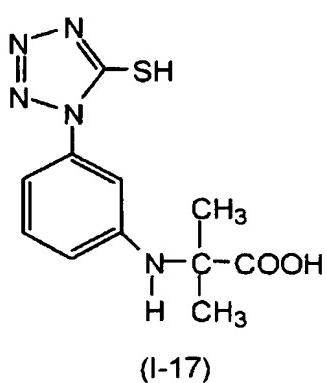
(I-14)



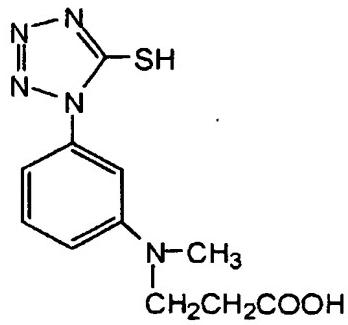
(I-15)



(I-16)



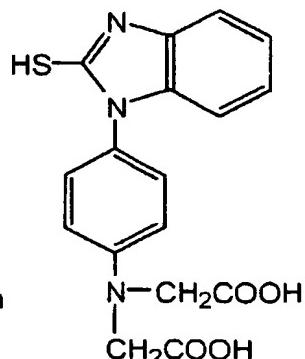
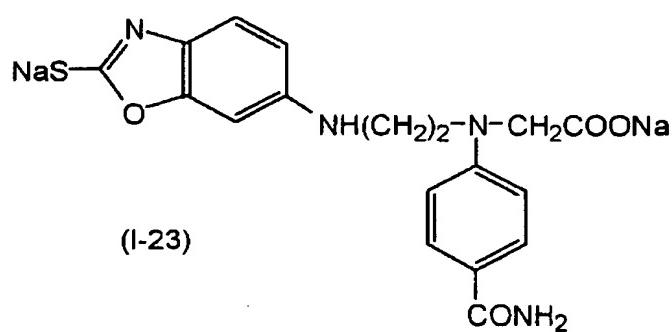
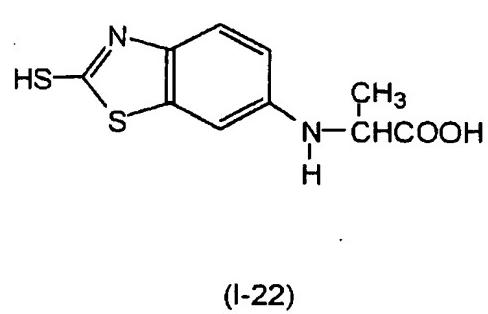
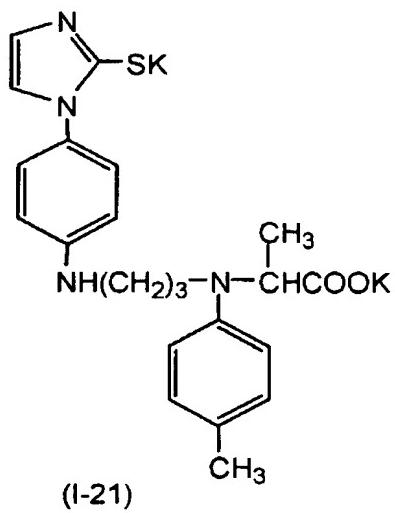
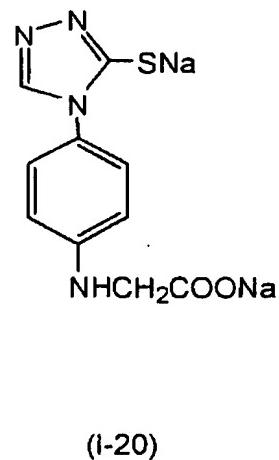
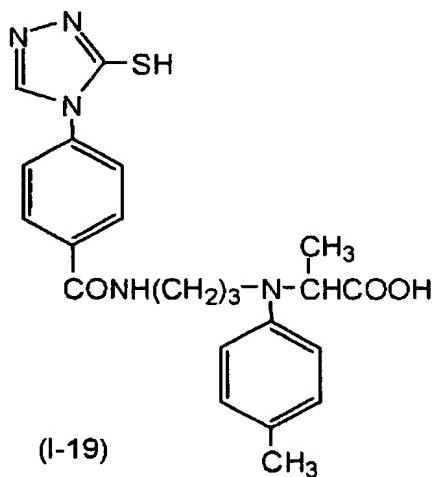
(I-17)



(I-18)

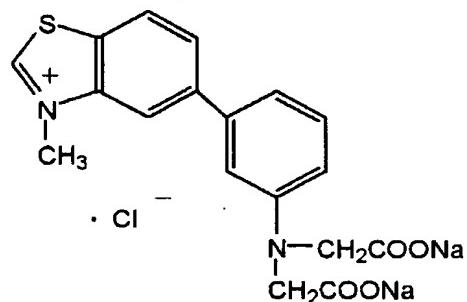
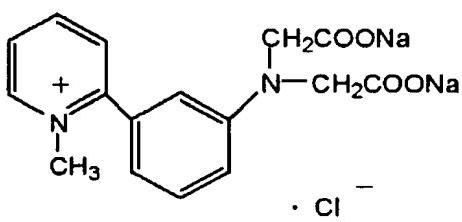
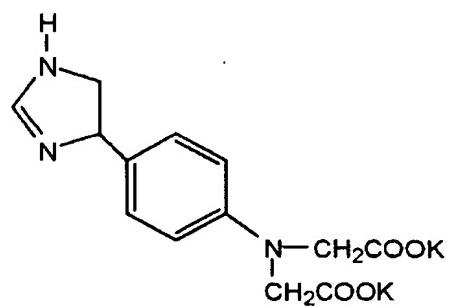
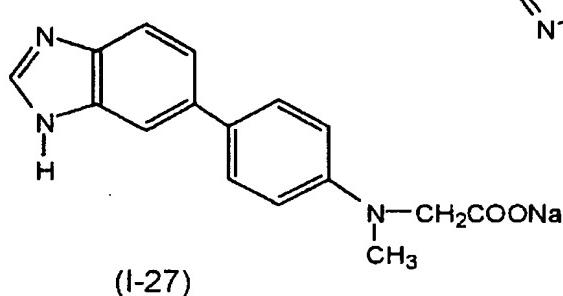
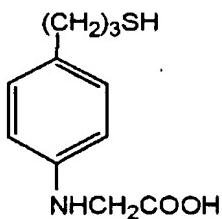
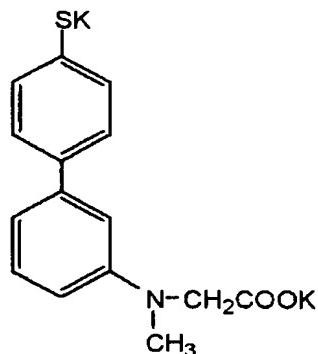
【0285】

【化35】



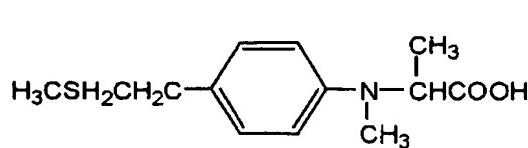
【0286】

【化36】

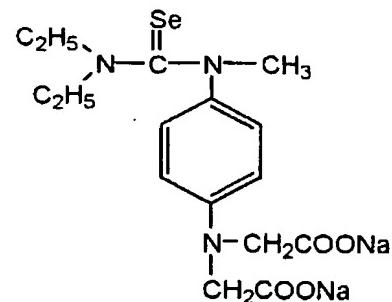


【0287】

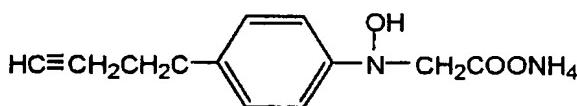
【化37】



(I-31)



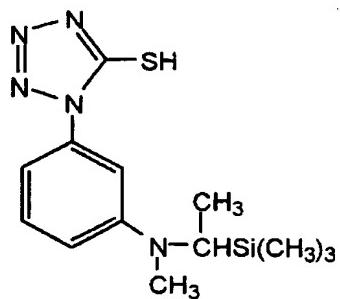
(I-32)



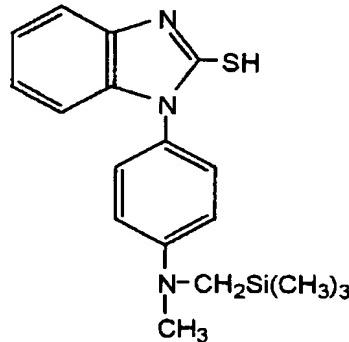
(I-33)



(I-34)



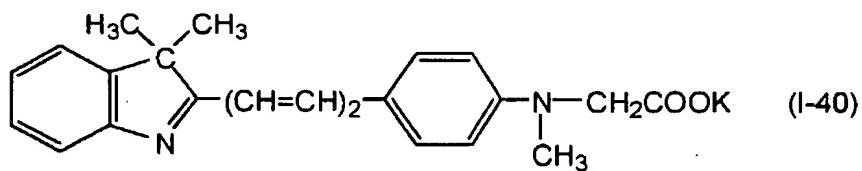
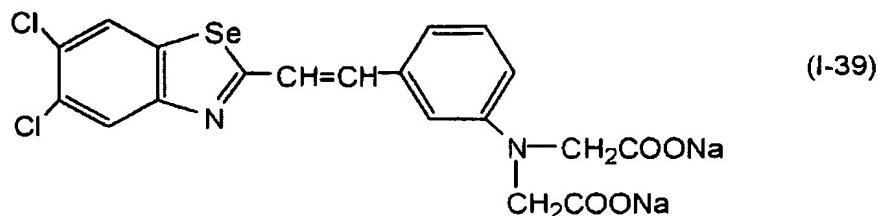
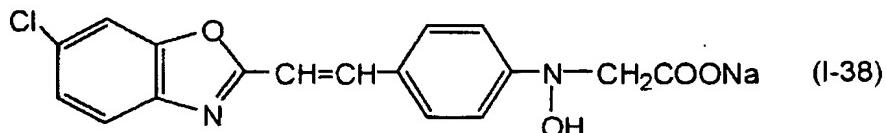
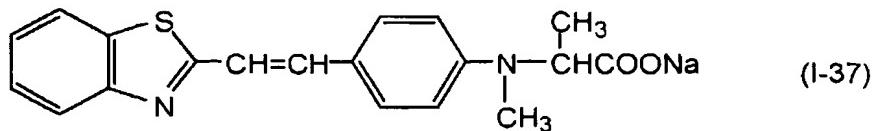
(I-35)



(I-36)

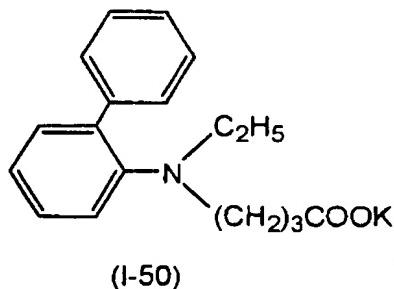
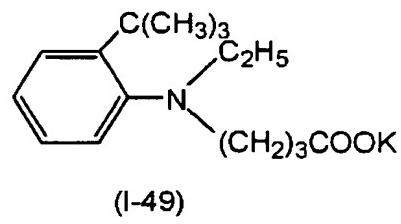
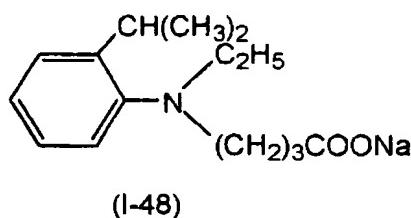
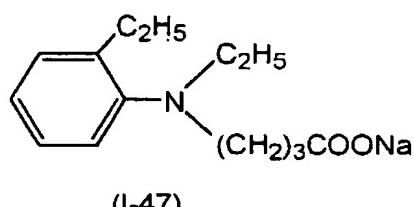
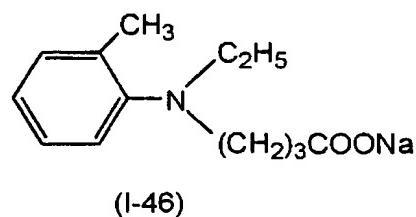
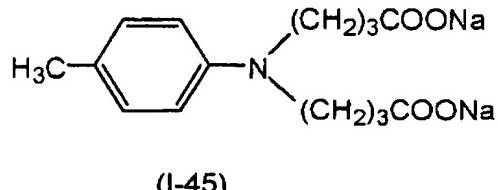
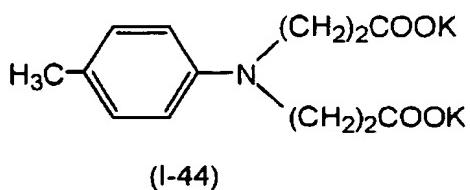
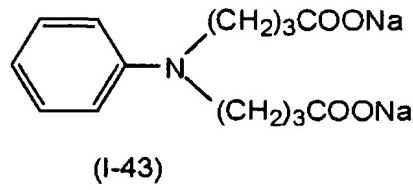
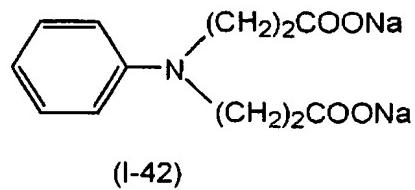
【0288】

【化38】



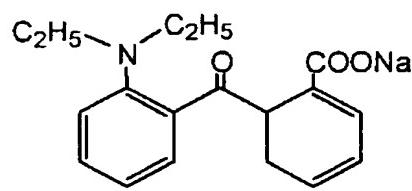
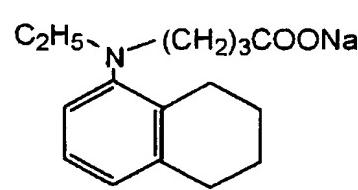
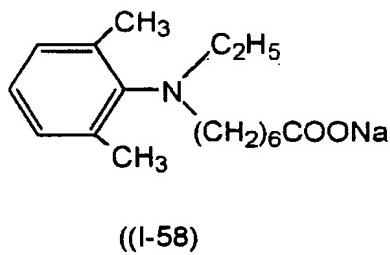
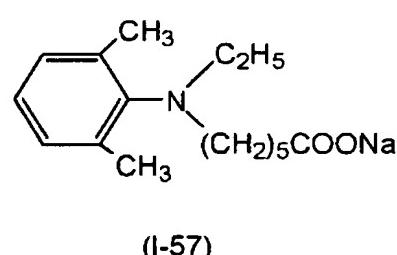
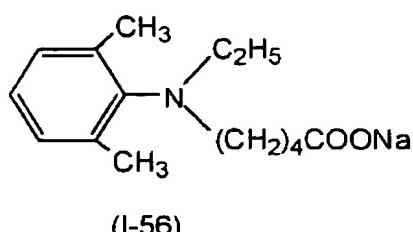
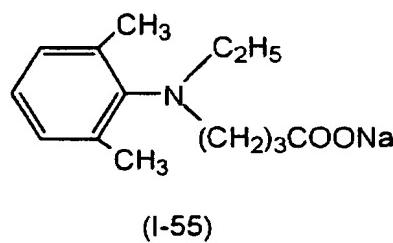
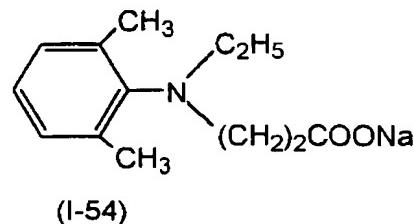
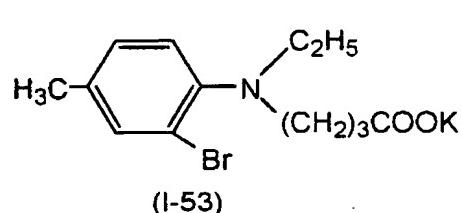
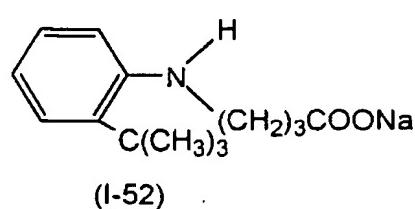
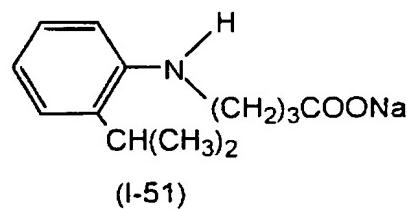
【0289】

【化39】



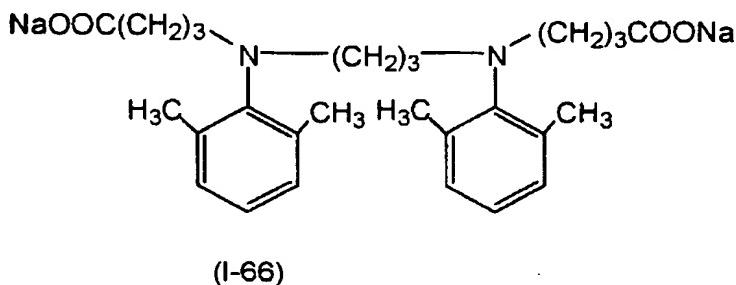
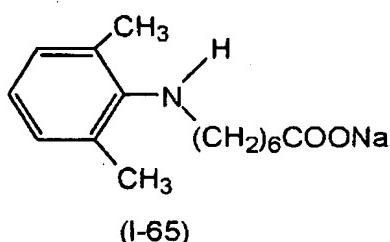
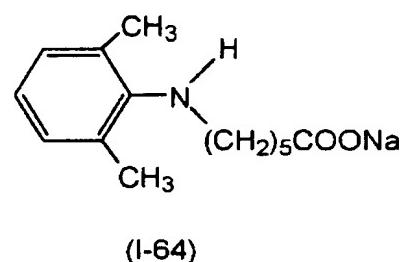
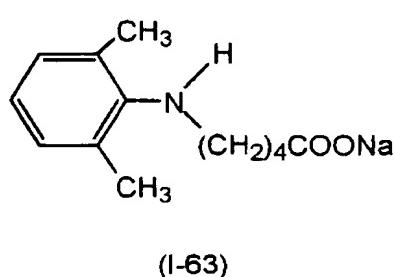
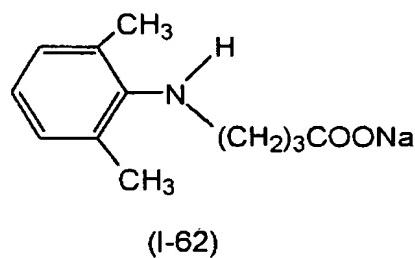
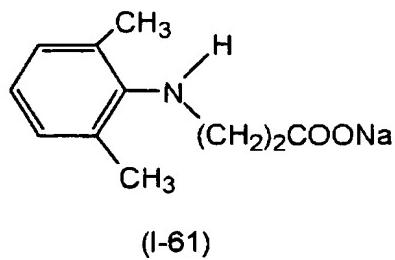
【0290】

【化40】



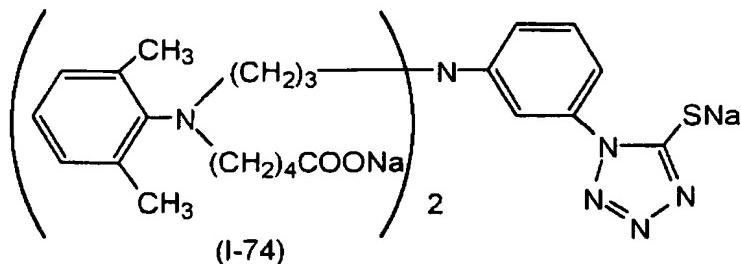
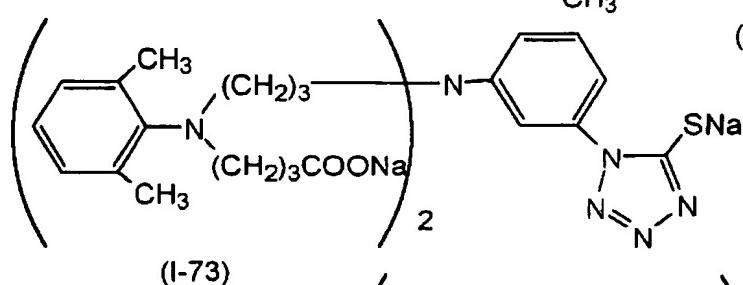
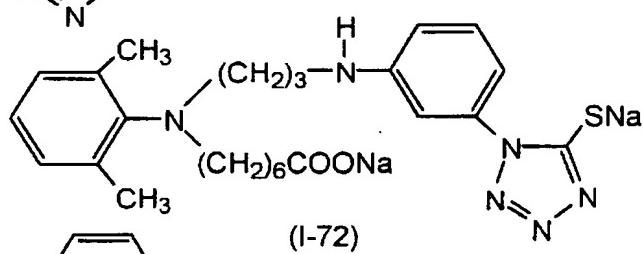
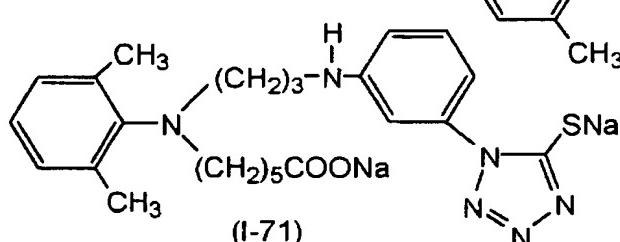
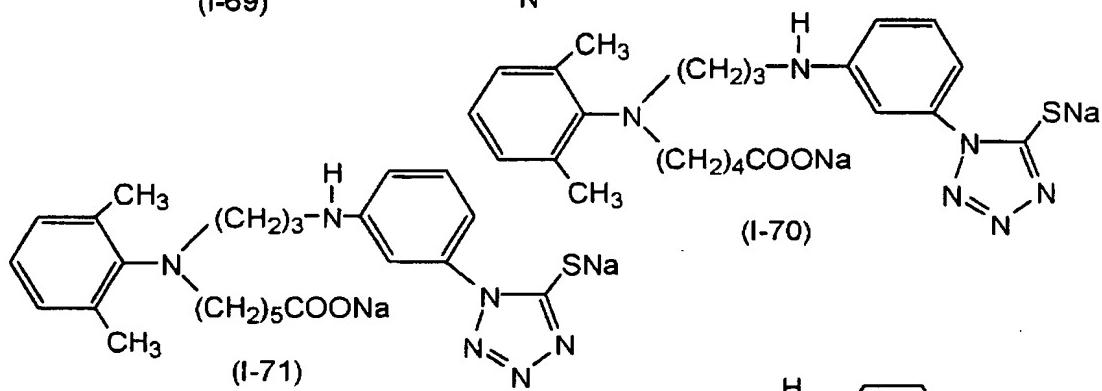
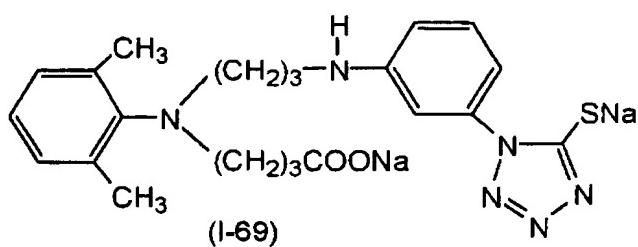
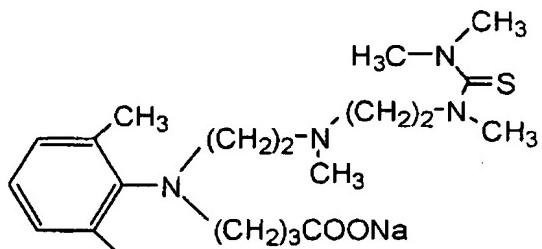
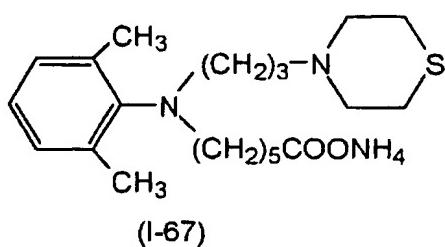
【0291】

【化41】



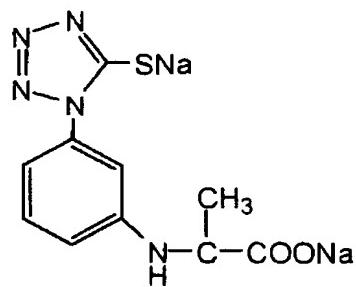
【0292】

【化42】

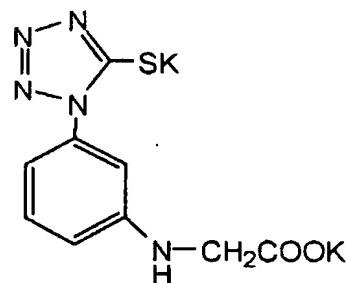


【0293】

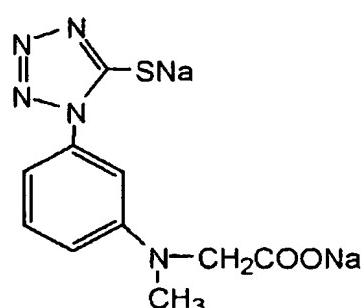
【化43】



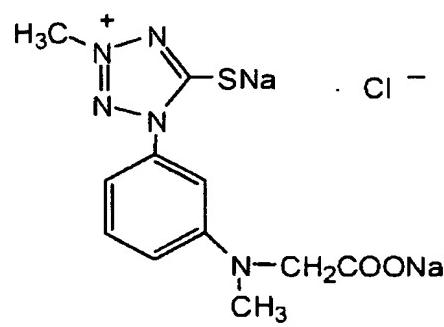
(I-75)



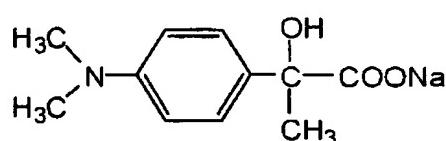
(I-76)



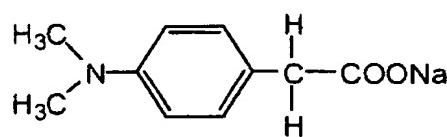
(I-77)



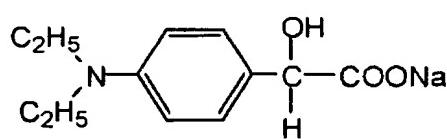
(I-78)



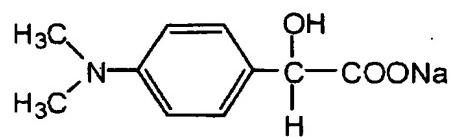
(I-79)



(I-80)



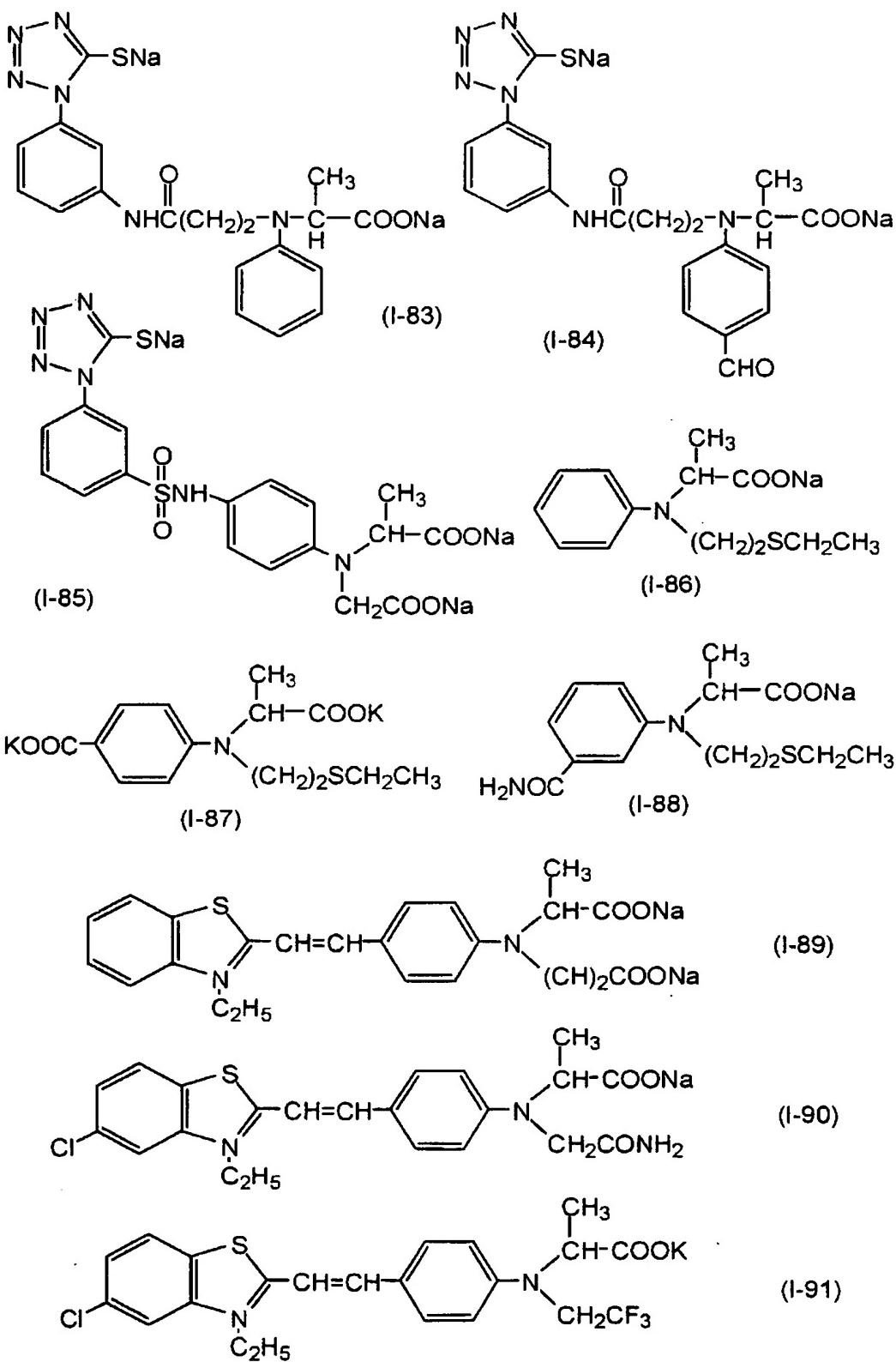
(I-81)



(I-82)

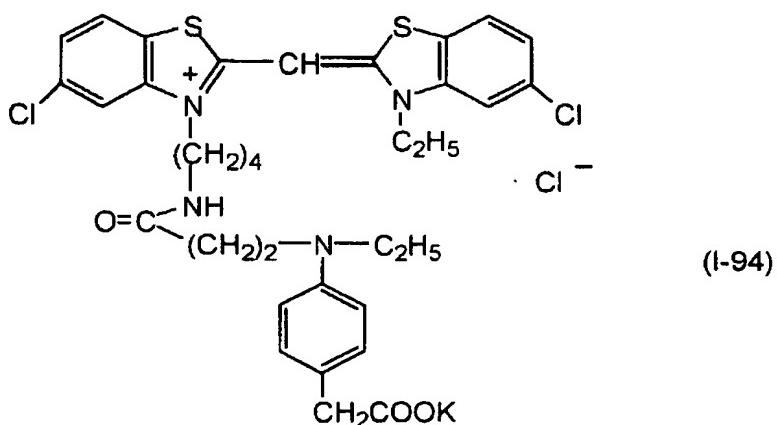
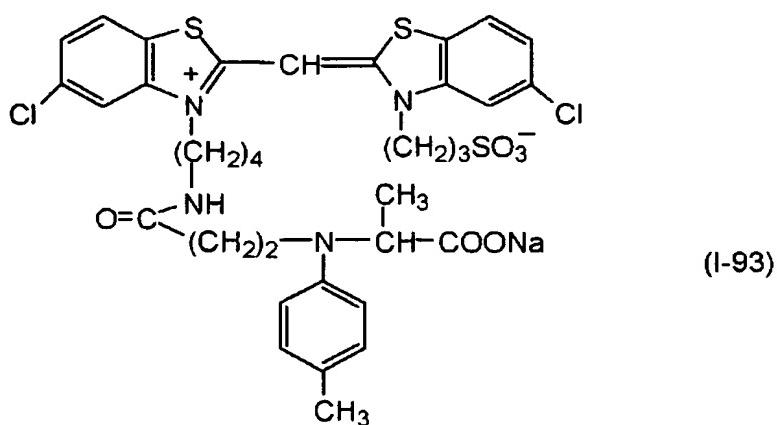
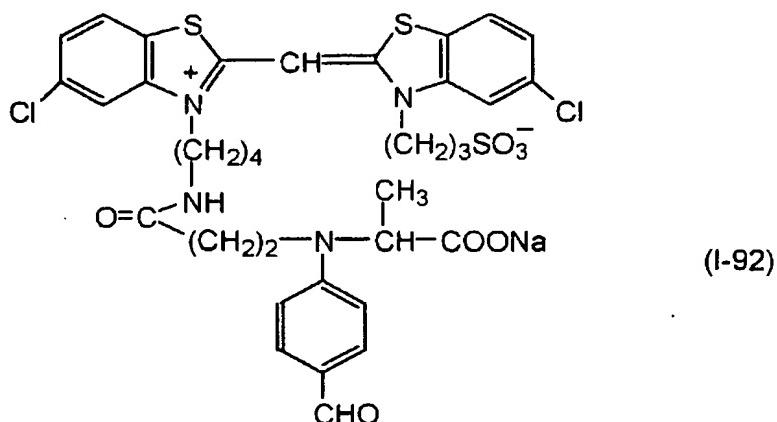
【0294】

【化 4 4】



【0295】

【化45】



【0296】

一般式(I)で表される化合物の合成法としては、米国特許 5, 747, 235
、同 5, 747, 235、欧州特許 786, 692A1、同 893, 731A1

、同893, 732A1、WO99/05570等に記載の方法、あるいはそれに準じた方法で容易に合成することができる。

【0297】

次に一般式 (II) で表される写真性有用基放出化合物について詳しく説明する。

【0298】

一般式 (II)

C O U P 1 - B 1

(式中、C O U P 1 は現像主薬酸化体とのカップリング反応により B 1 を放出するとともに、水溶性もしくはアルカリ可溶性の化合物を生成するカプラー残基を表す。B 1 はC O U P 1 のカップリング位で連結する写真性有用基又はその前駆体を表す。)。

【0299】

一般式 (II) で表される写真性有用基放出化合物について説明する。

詳しくは、一般式 (II) で表される写真性有用基放出化合物は下記一般式 (IIa) または (IIb) で表される。

【0300】

式 (IIa) C O U P 1 - (T I M E)_m-P U G

式 (IIb) C O U P 1 - (T I M E)_i-R E D-P U G

式中、C O U P 1 は現像主薬の酸化体とのカップリング反応により、(T I M E)_m-P U G または (T I M E)_i-R E D-P U G を離脱するとともに、水溶性もしくはアルカリ可溶性の化合物を生成するカプラー残基を表し、T I M E はカップリング反応により C O U P 1 より離脱した後に P U G 又は R E D-P U G を開裂するタイミング基を表し、R E D は C O U P 1 または T I M E より離脱した後に現像主薬酸化体と反応して P U G を開裂する基を表し、P U G は写真性有用基を表し、m は 0 乃至 2 の整数を表し、i は 0 または 1 を表す。m が 2 であるとき 2 個の T I M E は同じものまたは異なるものを表す。

【0301】

C O U P 1 がイエローカプラー残基を表すとき、例えば、ピバロイルアセトア

ニリド型、ベンゾイルアセトアニリド型、マロンジエステル型、マロンジアミド型、ジベンゾイルメタン型、ベンゾチアゾリルアセトアミド型、マロンエステルモノアミド型、ベンゾオキサゾリルアセトアミド型、ベンゾイミダゾリルアセトアミド型、キナゾリン-4-オン-2-イルアセトアニリド型またはシクロアルカノイルアセトアミド型のカプラー残基が挙げられる。

【0302】

C O U P 1 がマゼンタカプラー残基を表すとき、例えば5-ピラゾロン型、ピラゾロ〔1, 5-a〕ベンズイミダゾール型、ピラゾロ〔1, 5-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール型、ピラゾロ〔5, 1-c〕〔1, 2, 4〕トリアゾール型、イミダゾ〔1, 2-b〕ピラゾール型、ピロ口〔1, 2-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール型、ピラゾロ〔1, 5-b〕ピラゾール型またはシアノアセトフェノン型のカプラー残基が挙げられる。

【0303】

C O U P 1 がシアンカプラー残基を表すとき、例えばフェノール型、ナフトール型、ピロ口〔1, 2-b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール型、ピロ口〔2, 1-c〕〔1, 2, 4〕トリアゾール型または2, 4-ジフェニルイミダゾール型が挙げられる。

【0304】

さらにC O U P 1 は実質的に色画像を残さないカプラー残基であってもよい。この型のカプラー残基としては、例えばインダノン型、アセトフェノン型などのカプラー残基が挙げられる。

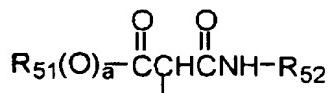
【0305】

C O U P 1 の好ましい例は下記式 (C p - 1) 、 (C p - 2) 、 (C p - 3) 、 (C p - 4) 、 (C p - 5) 、 (C p - 6) 、 (C p - 7) 、 (C p - 8) 、 (C p - 9) 、 (C p - 10) 、 (C p - 11) または (C p - 12) で表わされるカプラー残基である。これらのカプラーはカップリング速度が大きく好ましい。

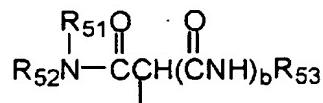
【0306】

【化46】

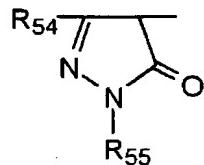
一般式(Cp-1)



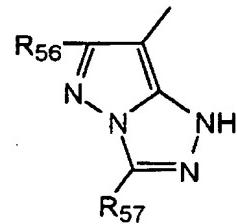
一般式(Cp-2)



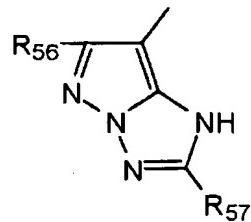
一般式(Cp-3)



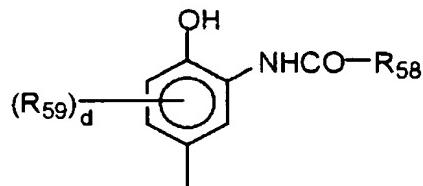
一般式(Cp-4)



一般式(Cp-5)



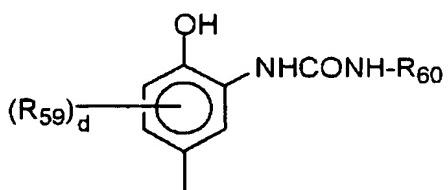
一般式(Cp-6)



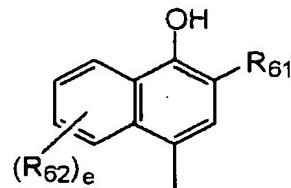
【0307】

【化47】

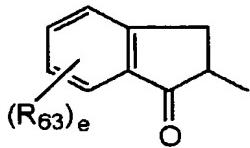
一般式 (Cp-7)



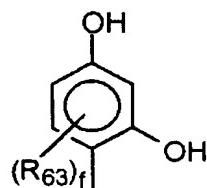
一般式 (Cp-8)



一般式 (Cp-9)



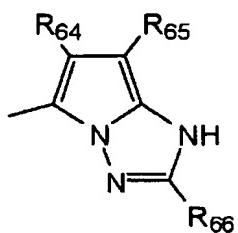
一般式 (Cp-10)



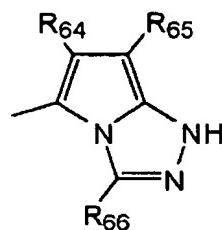
【0308】

【化48】

一般式 (Cp-11)



一般式 (Cp-12)



【0309】

上式においてカップリング位より派生している自由結合手は、カップリング離脱基の結合位置を表わす。

【0310】

上式においてはR₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈、R₅₉、R₆₀、R₆₁、R₆₂、R₆₃、R₆₄、R₆₅およびR₆₆のそれぞれの炭素数は10以下が

好ましい。

【0311】

COUP 1で表されるカプラー残基はR₇₁OCO-基、HO SO₂-基、HO-基、R₇₂NHCO-基またはR₇₂NHSO₂-基の少なくとも1個を置換基に有することが好ましい。すなわち、式(Cp-1)においてはR₅₁またはR₅₂の少なくとも1個が、式(Cp-2)においてはR₅₁、R₅₂またはR₅₃の少なくとも1個が、式(Cp-3)においてはR₅₄またはR₅₅の少なくとも1個が、式(Cp-4)および(Cp-5)においてはR₅₆またはR₅₇の少なくとも1個が、式(Cp-6)においてはR₅₈またはR₅₉の少なくとも1個が、式(Cp-7)においてはR₅₉またはR₆₀の少なくとも1個が、式(Cp-8)においてはR₆₁またはR₆₂の少なくとも1個が、式(Cp-9)および(Cp-10)においては少なくとも1個のR₆₃が、式(Cp-11)および(Cp-12)においてはR₆₄、R₆₅またはR₆₆の少なくとも1個がR₇₁OCO-基、HO SO₂-基、HO-基、R₇₂NHCO-基またはR₇₂NHSO₂-基の少なくとも1個を置換基に有することが好ましい。R₇₁は水素原子、炭素数6以下のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル）またはフェニル基を表し、R₇₂はR₇₁で表される基、R₇₄CO-基、R₇₄N(R₇₅)CO-基、R₇₃SO₂-基またはR₇₄N(R₇₅)SO₂-基を表し、R₇₃は炭素数6以下のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル）またはフェニル基を表し、R₇₄およびR₇₅はR₇₁で表される基を表し、これらはさらに置換基を有していてもよい。

【0312】

以下にR₅₁～R₆₆、a、b、d、eおよびfについて詳しく説明する。以下でR₄₁は脂肪族炭化水素基、アリール基または複素環基を表わし、R₄₂はアリール基または複素環基を表し、R₄₃、R₄₄およびR₄₅は水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基または複素環基を表す。

【0313】

R₅₁はR₄₁と同じ意味を表わす。aは0または1を表す。R₅₂およびR₅₃は各自R₄₃と同じ意味を表す。式(Cp-2)においてR₅₂が水素原子でないとき、

R₅₂とR₅₁が結合して5～7員の環を形成してもよい。bは0または1を表す。

【0314】

R₅₄はR₄₁と同じ意味の基、R₄₁C O N (R₄₃) - 基、R₄₁S O₂N (R₄₃) - 基、R₄₁N (R₄₃) - 基、R₄₁S - 基、R₄₃O - 基またはR₄₅N (R₄₃) C O N (R₄₄) - 基を表す。R₅₅はR₄₁と同じ意味の基を表す。

【0315】

R₅₆およびR₅₇は各々独立してR₄₃基と同じ意味の基、R₄₁S - 基、R₄₃O - 基、R₄₁C O N (R₄₃) - 基、R₄₁O C O N (R₄₃) - 基またはR₄₁S O₂N (R₄₃) - 基を表す。

【0316】

R₅₈はR₄₃と同じ意味の基を表す。R₅₉はR₄₁と同じ意味の基、R₄₁C O N (R₄₃) - 基、R₄₁O C O N (R₄₃) - 基、R₄₁S O₂N (R₄₃) - 基、R₄₃N (R₄₄) C O N (R₄₅) - 基、R₄₁O - 基、R₄₁S - 基、ハロゲン原子またはR₄₁N (R₄₃) - 基を表わす。dは0ないし3を表す。dが複数のとき複数個のR₅₉は同じ置換基または異なる置換基を表す。

R₆₀はR₄₃と同じ意味の基を表す。

【0317】

R₆₁はR₄₃と同じ意味の基、R₄₃O S O₂-基、R₄₃N (R₄₄) S O₂-基、R₄₃O C O - 基、R₄₃N (R₄₄) C O - 基、シアノ基、R₄₁S O₂N (R₄₃) C O - 基、R₄₃C O N (R₄₄) C O - 基、R₄₃N (R₄₄) S O₂N (R₄₅) C O - 基、R₄₃N (R₄₄) C O N (R₄₅) C O - 基、R₄₃N (R₄₄) S O₂N (R₄₅) S O₂-基、R₄₃N (R₄₄) C O N (R₄₅) S O₂-基を表す。

【0318】

R₆₂はR₄₁と同じ意味の基、R₄₁C O N H - 基、R₄₁O C O N H - 基、R₄₁S O₂N H - 基、R₄₃N (R₄₄) C O N H - 基、R₄₃N (R₄₄) S O₂N H - 基、R₄₃O - 基、R₄₁S - 基、ハロゲン原子またはR₄₁N (R₄₃) - 基を表す。式(C p-8)においてeは0ないし4の整数を表し、eが2以上のとき、複数個のR₆₂は各々同じものまたは異なるものを表わす。

【0319】

R₆₃はR₄₁と同じ意味の基、R₄₃C O N (R₄₄) - 基、R₄₃N (R₄₄) C O - 基、R₄₁S O₂N (R₄₃) - 基、R₄₁N (R₄₃) S O₂ - 基、R₄₁S O₂ - 基、R₄
3O C O - 基、R₄₃O S O₂ - 基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基またはR₄₃
C O - 基を表わす。式 (C p - 9) において e は 0 ないし 4 の整数を表し、e が
2 以上のとき、複数個の R₆₃は各々同じものまたは異なるものを表わす。式 (C
p - 10) において f は 0 ないし 3 の整数を表し、f が 2 以上のとき、複数個の
R₆₃は各々同じものまたは異なるものを表わす。

【0320】

R₆₄、R₆₅およびR₆₆は各々独立してR₄₃基と同じ意味の基、R₄₁S - 基、R
43O - 基、R₄₁C O N (R₄₃) - 基、R₄₁S O₂N (R₄₃) - 基、R₄₁O C O -
基、R₄₁O S O₂ - 基、R₄₁S O₂ - 基、R₄₁N (R₄₃) C O - 基、R₄₁N (R₄₃)
S O₂ - 基、ニトロ基またはシアノ基を表す。

【0321】

上記においてR₄₁、R₄₃、R₄₄またはR₄₅で表される脂肪族炭化水素基は炭素
数1～10、好ましくは1～6の飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、
置換または無置換の脂肪族炭化水素基である。代表的な例としては、メ
チル、シクロプロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、i-ブチル、
t-アミル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチ
ル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-デシル、アリルが挙げられる。

【0322】

R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄またはR₄₅で表されるアリール基とは炭素数6～10
のアリール基で、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル、または置換もしく
は無置換のナフチルである。

【0323】

R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄またはR₄₅で表される複素環基とは炭素数1～10、
好ましくは1～6の複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から
選ばれる、好ましくは3員ないし8員環の置換もしくは無置換の複素環基である
。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル、2-ベンズオキサゾリル、2-
イミダゾリル、2-ベンズイミダゾリル、1-インドリル、1, 3, 4-チアジ

アゾール-2-イル、1, 2, 4-トリアゾール-2-イル基または1-インドリニルが挙げられる。

【0324】

前記脂肪族炭化水素基、アリール基および複素環基が置換基を有するとき代表的な置換基としては、ハロゲン原子、R₄₃O-基、R₄₁S-基、R₄₃C≡N (R₄₄) -基、R₄₃N (R₄₄) CO-基、R₄₁OCON (R₄₃) -基、R₄₁SO₂N (R₄₃) -基、R₄₃N (R₄₄) SO₂-基、R₄₁SO₂-基、R₄₃OOC-基、R₄₁SO₂O-基、R₄₁と同じ意味の基、R₄₃N (R₄₄) -基、R₄₁CO₂-基、R₄₁OSO₂-基、シアノ基またはニトロ基が挙げられる。

【0325】

次にR₅₁～R₆₆、a、b、d、eおよびfの好ましい範囲について説明する。

R₅₁は脂肪族炭化水素基またはアリール基が好ましい。aは1が特に好ましい。R₅₂およびR₅₅はアリール基が好ましい。R₅₃はbが1のときアリール基、bが0のとき複素環基が好ましい。R₅₄はR₄₁C≡N (R₄₃) -基またはR₄₁N (R₄₃) -基が好ましい。R₅₆およびR₅₇は脂肪族炭化水素基、アリール基、R₄₁O-基またはR₄₁S-基が好ましい。R₅₈は脂肪族炭化水素基またはアリール基が好ましい。

【0326】

式(Cp-6)においてR₅₉はクロール原子、脂肪族炭化水素基またはR₄₁C≡N (R₄₃) -基が好ましく、dは1または2が好ましい。R₆₀はアリール基が好ましい。式(Cp-7)においてR₅₉はR₄₁C≡N (R₄₃) -基が好ましく、dは1が好ましい。

【0327】

R₆₁はR₄₃OSO₂-基、R₄₃N (R₄₄) SO₂-基、R₄₃OOC-基、R₄₃N (R₄₄) CO-基、シアノ基、R₄₁SO₂N (R₄₃) CO-基、R₄₃C≡N (R₄₄) CO-基、R₄₃N (R₄₄) SO₂N (R₄₅) CO-基、R₄₃N (R₄₄) CON (R₄₅) CO-基が好ましい。式(Cp-8)においてeは0または1が好ましく、R₆₂としてはR₄₁OCON (R₄₃) -基、R₄₁C≡N (R₄₃) -基またはR

$R_{41}SO_2N$ (R_{43}) - 基が好ましく、これらの置換位置はナフトール環の 5 位が好ましい。

【0328】

式 (Cp-9)において R_{63} としては $R_{41}CON$ (R_{43}) - 基、 $R_{41}SO_2N$ (R_{43}) - 基、 $R_{41}N$ (R_{43}) SO_2 -基、 $R_{41}SO_2$ -基、 $R_{41}N$ (R_{43}) CO -基、 ニトロ基またはシアノ基が好ましい。eは1または2が好ましい。

【0329】

式 (Cp-10)において R_{63} は $R_{43}N$ (R_{44}) CO -基、 $R_{43}OCO$ -基または $R_{43}CO$ -基が好ましい。fは1または2が好ましい。

【0330】

式 (Cp-11) および (Cp-12) において、 R_{64} および R_{65} は $R_{41}OC$ O -基、 $R_{41}OSO_2$ -基、 $R_{41}SO_2$ -基、 $R_{44}N$ (R_{43}) CO -基、 $R_{44}N$ (R_{43}) SO_2 -基またはシアノ基が好ましく、 $R_{41}OCO$ -基、 $R_{44}N$ (R_{43}) CO -基またはシアノ基が特に好ましい。 R_{66} は R_{41} と同じ意味の基が好ましい。 $R_{51} \sim R_{66}$ はそれぞれ置換基も含めた総炭素数が 18 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 10 以下である。

【0331】

次に PUG で表される写真性有用基について説明する。

PUG で表される写真性有用基は、当該技術分野で公知のいずれの PUG であってもよい。

【0332】

それらの例には、現像抑制剤、漂白促進剤、現像促進剤、色素、漂白抑制剤、カプラー、現像主薬、現像補助薬、還元剤、ハロゲン化銀溶剤、銀錯形成剤、定着剤、画像トナー、安定化剤、硬膜剤、タンニング剤、カブリ剤、紫外線吸収剤、カブリ防止剤、造核剤、化学増感剤もしくは分光増感剤、減感剤、および蛍光増白剤が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0333】

好ましくは、PUG は現像抑制剤（例えば、米国特許第 3, 227, 554 号、同第 3, 384, 657 号、同第 3, 615, 506 号、同第 3, 617, 2

91号、同第3, 733, 201号、同第5, 200, 306号および英国特許第1450479号に記載の現像抑制剤）、漂白促進剤（例えば、Research Disclosure 1973年Item No. 11449号や欧州特許第193389号に記載の漂白促進剤、特開昭61-201247、特開平4-350848、同4-350849、同4-350853に記載のもの）、現像補助薬（例えば米国特許第4859578号や特開平10-48787に記載の現像補助薬）、現像促進剤（例えば米国特許第4390618や特開平2-56543に記載の現像促進剤）、還元剤（例えば特開昭63-109439や同63-128342に記載の還元剤）、蛍光増色剤（例えば米国特許4, 774, 181や同5, 236, 804に記載の蛍光増色剤）であり、PUGの共役酸のpKaは13以下、より好ましくは11以下であることが好ましい。

【0334】

PUGはより好ましくは現像抑制剤または漂白促進剤である。

好ましい現像抑制剤としてはメルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体、メルカプトイミダゾール誘導体、メルカプトベンズイミダゾール誘導体、メルカプトベンズチアゾール誘導体、メルカプトベンズオキサゾール誘導体、テトラゾール誘導体、1,2,3-トリアゾール誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体もしくはベンゾトリアゾール誘導体等を挙げることができる。

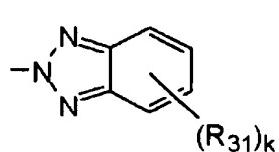
【0335】

より好ましい現像抑制剤は下記一般式DI-1～DI-6で示される。

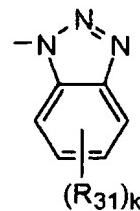
【0336】

【化49】

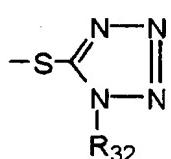
D I - 1



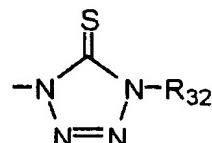
または



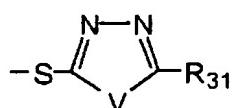
D I - 2



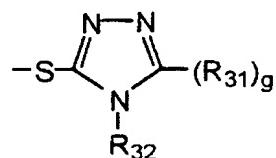
または



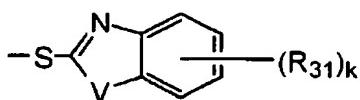
D I - 3



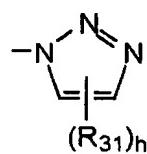
D I - 4



D I - 5



D I - 6



【0337】

式中、R₃₁はハロゲン原子、R₄₆O-基、R₄₆S-基、R₄₇CON(R₄₈)-基、R₄₇N(R₄₈)CO-基、R₄₆OCON(R₄₇)-基、R₄₆O₂(R₄₇)-基、R₄₇N(R₄₈)SO₂基、R₄₆SO₂-基、R₄₇OCO-基、R₄₇N(R₄₈)CON(R₄₉)-基、R₄₇CON(R₄₈)SO₂-基、R₄₇N(R₄₈)CON(R₄₉)SO₂-基、R₄₆と同じ意味の基、R₄₇N(R₄₈)-基、R₄₆CO₂-基、R₄₇OSO₂-基、シアノ基またはニトロ基が挙げられる。

【0338】

R₄₆は脂肪族炭化水素基、アリール基、または複素環基を表わし、R₄₇、R₄₈およびR₄₉は各々脂肪族炭化水素基、アリール基、複素環基または水素原子を表わす。R₄₆、R₄₇、R₄₈またはR₄₉で表される脂肪族炭化水素基は炭素数1～32、好ましくは1～20の飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基である。代表的な例としては、メチル、シクロプロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、i-ブチル、t-アミル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、n-オクチル、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル、n-デシル、アリル、エチニルが挙げられる。

【0339】

R₄₆、R₄₇、R₄₈またはR₄₉で表されるアリール基とは炭素数6～32のアリール基で、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル、または置換もしくは無置換のナフチルである。

【0340】

R₄₆、R₄₇、R₄₈またはR₄₉で表される複素環基とは炭素数1～32、好ましくは1～20の複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし8員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル、2-ベンズオキサゾリル、2-イミダゾリル、2-ベンズイミダゾリル、1-インドリル、1, 3, 4-チアジアゾール-2-イル、1, 2, 4-トリアゾール-2-イル基または1-インドリニルが挙げられる。

【0341】

R₃₂はR₄₆と同じ意味の基を表す。

kは1ないし4の整数、gは0または1、hは1または2を表す。

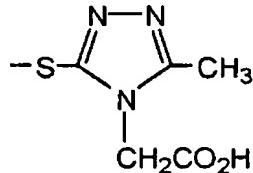
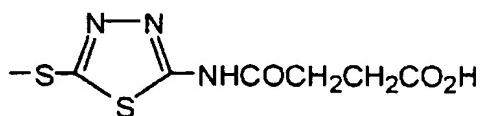
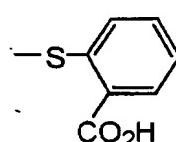
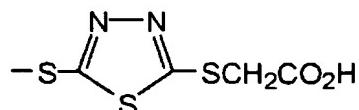
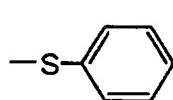
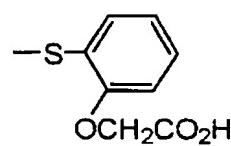
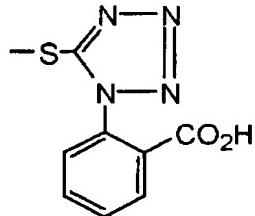
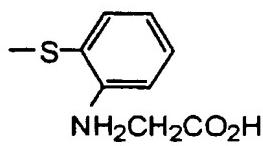
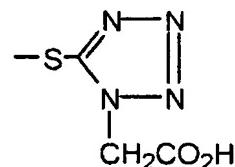
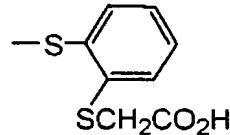
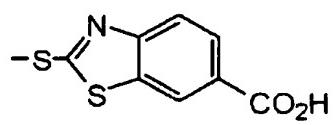
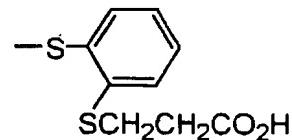
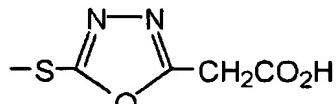
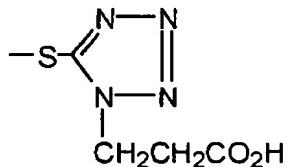
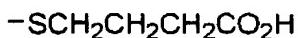
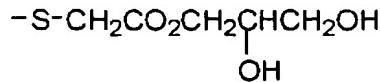
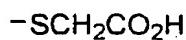
Vは酸素原子、イオウ原子または-N(R₄₆)-を表す。

R₃₁およびR₃₂はさらに置換基を有していてもよい。

【0342】

また、好ましい漂白促進剤を以下に示す。

【化50】



(自由結合手でCOUP側と結合する)

【0343】

次にTIMEで表される基について説明する。

TIMEで表される基は、現像処理時COUP1より開裂した後、PUG又はRED-PUGを開裂することが可能な連結基であればいずれでもよい。例えば

、米国特許第4,146,396号、同4,652,516号または同4,698,297号に記載のあるヘミアセタールの開裂反応を利用する基、米国特許第4,248,962号、同4,847,185号または同4,857,440号に記載のある分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,409,323号もしくは同4,421,845号等に記載のある電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,546,073に記載のあるイミノケタールの加水分解反応を利用して開裂反応を起こせる基、または西独公開特許第2626317号に記載のエステルの加水分解反応を利用して開裂反応を起こせる基が挙げられる。TIMEはそれに含まれるヘテロ原子、好ましくは酸素原子、イオウ原子または窒素原子において、一般式（IIa）または（IIb）におけるCOUP1と結合する。好ましいTIMEとしては下記一般式（T-1）、（T-2）または（T-3）が挙げられる。

【0344】

一般式（T-1） *-W- (X=Y) j-C (R₂₁) R₂₂-**

一般式（T-2） *-W-CO-**

一般式（T-3） *-W-LINK-E1-*。

【0345】

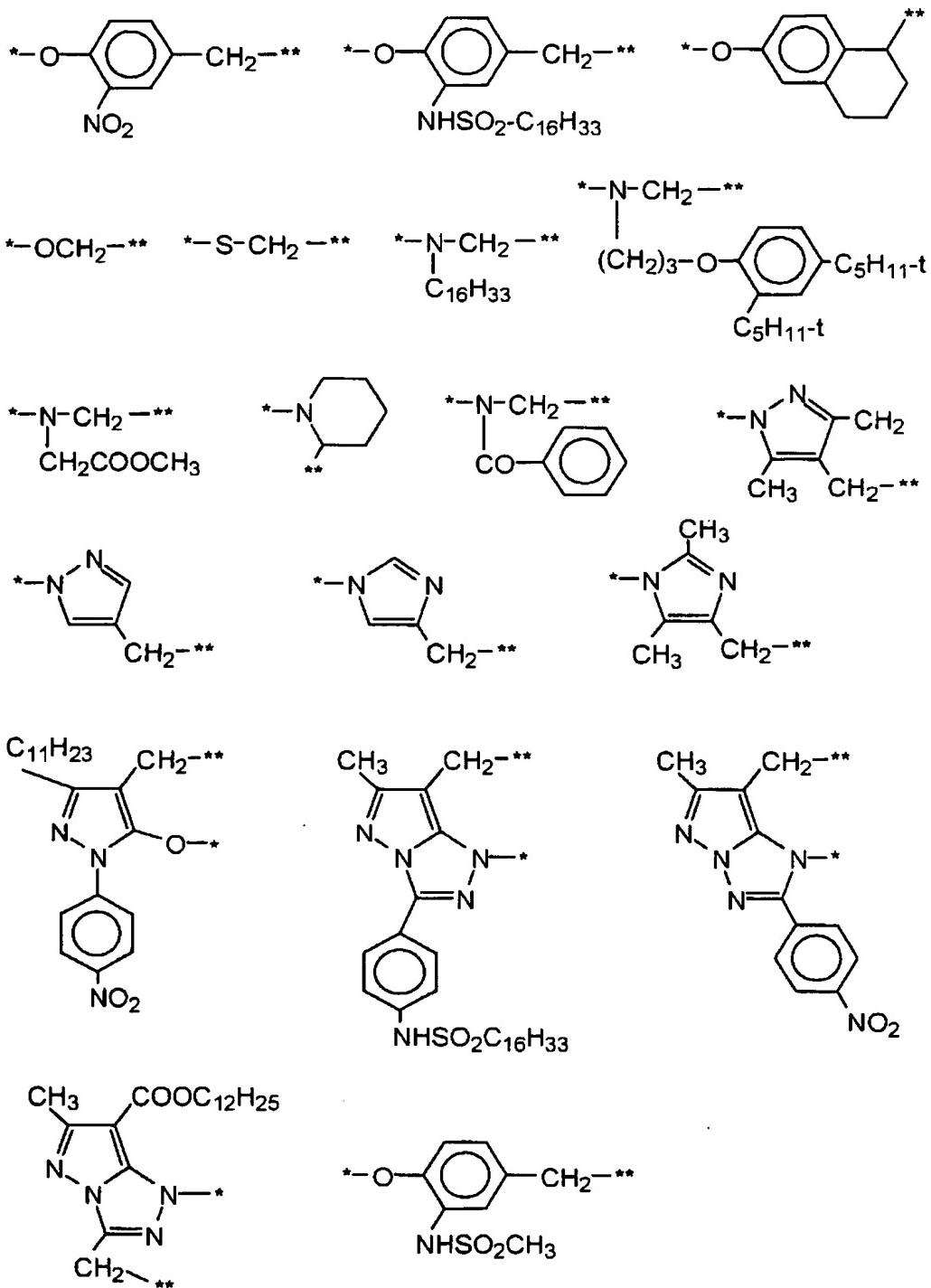
式中、*は一般式（IIa）または（IIb）においてCOUP1と結合する位置を表し、**はPUG、TIME（mが複数の時）又はRED（一般式（IIa）の場合）と結合する位置を表し、Wは酸素原子、イオウ原子または>N-R₂₃を表し、XおよびYは各々メチルまたは窒素原子を表し、jは0、1または2を表し、R₂₁、R₂₂およびR₂₃は各々水素原子または置換基を表す。ここで、XおよびYが置換メチルを表すときその置換基、R₂₁、R₂₂およびR₂₃の各々の任意の2つの置換基が連結し環状構造（例えばベンゼン環、ピラゾール環）を形成する場合、もしくは形成しない場合の何れであっても良い。一般式（T-3）においてE1は求電子基を表し、LINKはWとE1とが分子内求核置換反応することができるよう立体的に関係づける連結基を表す。

【0346】

一般式（T-1）で示されるTIMEの具体例として例えば以下のものを挙げることができる。

【0347】

【化51】

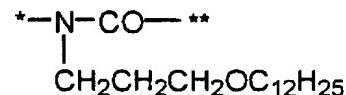
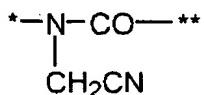
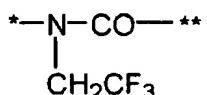
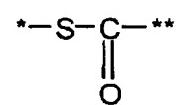
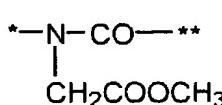
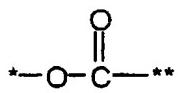


【0348】

一般式（T-2）で示されるTIMEの具体例として例えば以下のものを挙げ
ることができる。

【0349】

【化52】

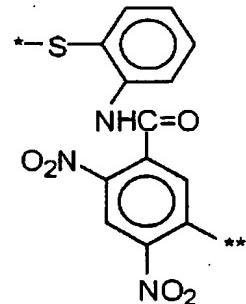
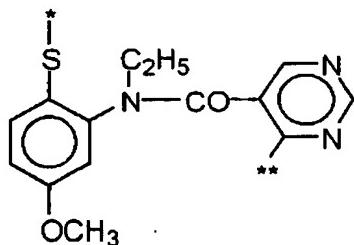
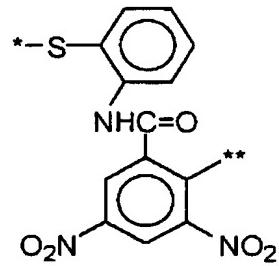
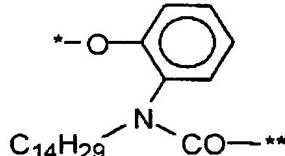
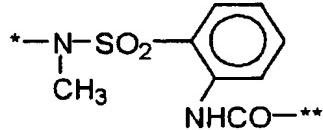
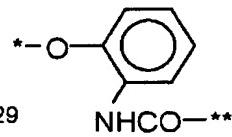
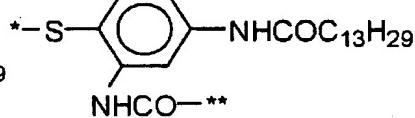
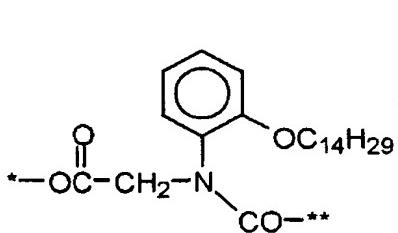
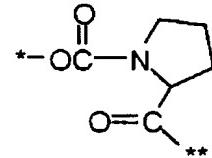
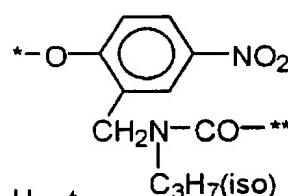
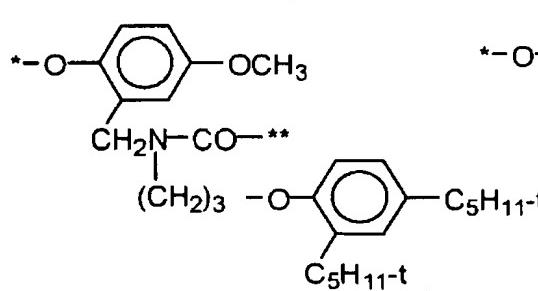
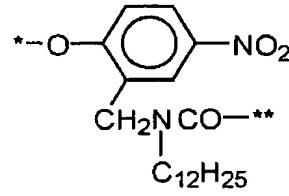
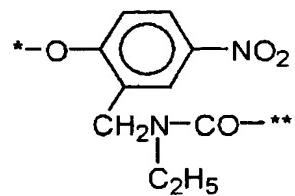


【0350】

一般式（T-3）で示されるTIMEの具体例として例えば以下のものを挙げ
ことができる。

【0351】

【化53】



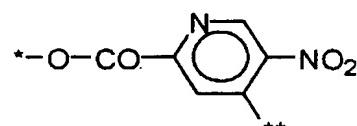
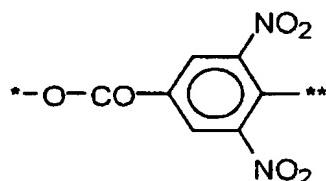
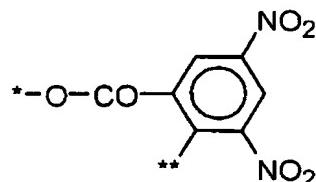
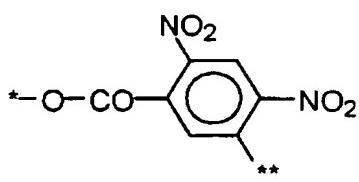
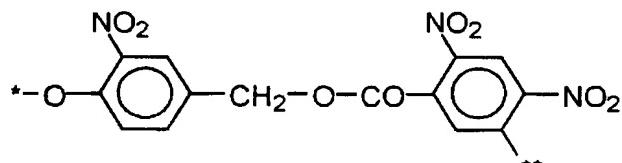
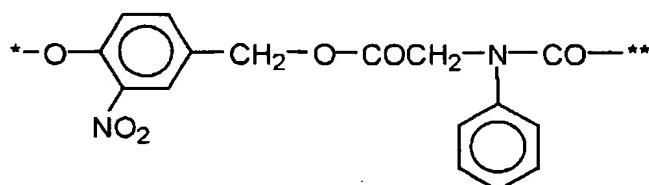
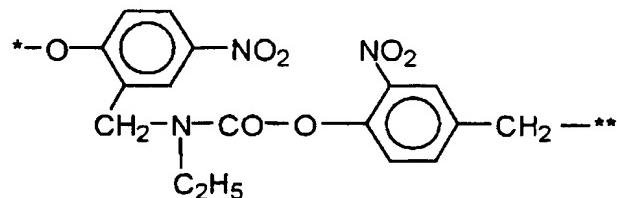
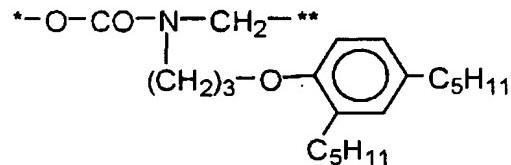
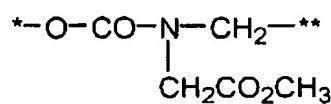
【0352】

一般式 (IIa) においてmが2の時の (TIME)_m の具体例として例えば以下

のものを挙げることができる。

【0353】

【化54】



【0354】

式 (IIb) において R E D で示される基について以下に説明する。R E D は C

OUP 1 または TIME より開裂して RED-PUG となり、現像時存在する酸化性物質、例えば現像主葉酸化体、によりクロス酸化されうる基である。RED-PUG は酸化されると PUG を開裂する物であればいずれでもよい。RED としては例えばハイドロキノン類、カテコール類、ピロガロール類、1, 4-ナフトハイドロキノン類、1, 2-ナフトハイドロキノン類、スルホンアミドフェノール類、ヒドラジド類またはスルホンアミドナフトール類が挙げられる。これらの基は具体的には例えば特開昭61-230135号、同62-251746号、同61-278852号、米国特許第3, 364, 022号、同3, 379, 529号、同4, 618, 571号、同3, 639, 417号、同4, 684, 604号または J.Org.Chem., 29巻、588頁(1964)に記載されているものがあげられる。

【0355】

上記の中で好ましいREDとしては、ハイドロキノン類、1, 4-ナフトハイドロキノン類、2(または4)-スルホンアミドフェノール類、ピロガロール類またはヒドラジド類である。これらの中でフェノール性水酸基を有する酸化還元基では、そのフェノール基の酸素原子においてCOUP 1 またはTIME と結合する。

【0356】

一般式 (IIa) または (IIb) で表される化合物を含むハロゲン化銀写真感光材料を現像処理するまでの間、一般式 (IIa) または (IIb) で表される化合物を添加した感光性層もしくは非感光性層に固定する目的のために、一般式 (IIa) または (IIb) で表される化合物は耐拡散基を有していることが好ましく、耐拡散基がTIME またはRED に含まれる場合が特に好ましい。この場合の好ましい耐拡散基としては炭素数8~40、好ましくは12~32のアルキル基またはアルキル基(炭素数3~20)、アルコキシ基(炭素数3~20)もしくはアリール基(炭素数6~20)を少なくとも1個以上有する炭素数8~40の、好ましくは12~32のアリール基が挙げられる。

【0357】

一般式 (IIa) または (IIb) で表される化合物の合成法についてはTIME、

REDおよびPUGについて説明のために引用した公知の特許もしくは文献、特開昭61-156127号、同58-160954号、同58-162949号、同61-249052号、同63-37350号、米国特許第5,026,628号、ヨーロッパ公開特許第443530A2号および同第444501A2号明細書等に示されている。

【0358】

次に一般式（III）で表される写真性有用基放出化合物について説明する。

【0359】

一般式（III） COUP₂-A-E-B₂

式中COUP₂は現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、Aは、COUP₂と現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環形成をともなってB₂を放出させることができ2価の連結基または単結合を表し、COUP₂のカップリング位でCOUP₂と結合していてもよいし、COUP₂のカップリング位以外でCOUP₂と結合していてもよい。B₂は写真性有用基またはその前駆体を表す。

【0360】

COUP₂で表されるカプラー残基は、写真用カプラーとして一般的に知られているイエローカプラー残基（例えばアシルアセトアニリド、マロンジアニリドなどの開鎖ケトメチニン型カプラー残基）、マゼンタカプラー残基（例えば、5-ピラゾロン型またはピラゾロトリアゾール型などのカプラー残基）、シアノカプラー残基（例えばフェノール型、ナフトール型またはピロロトリアゾール型などのカプラー残基）や米国特許第5,681,689号、特開平7-128824号、同7-128823号、同6-222526号、同9-258400号、同9-258401号、同9-269573号、同6-27612号等に記載されている新規な骨格を有するイエロー、マゼンタあるいはシアノ色素形成用カプラー残基であってもよいし、その他のカプラー残基（例えば、米国特許第3,632,345号、同3,928,041号等に記載の芳香族アミン系現像主薬酸化体と反応して無色の物質を形成するカプラー残基や、米国特許第1,939,231号、同2,181,944

号等に記載の芳香族アミン系現像主葉酸化体と反応して黒色もしくは中間色の物質を形成するカプラー残基) であってもよい。

【0361】

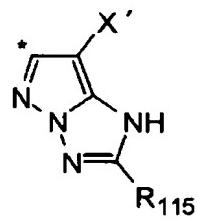
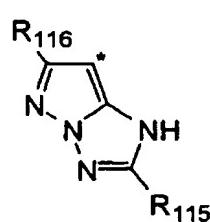
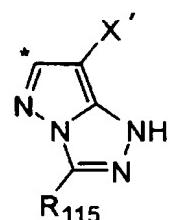
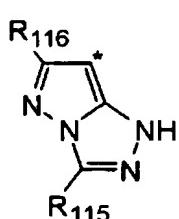
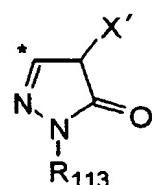
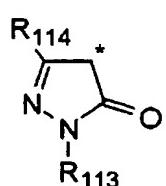
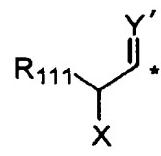
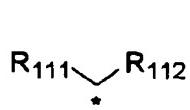
C O U P 2 で表されるカプラー残基は、モノマーであっても、ダイマーカプラー、オリゴマー又はポリマーカプラーの一部であってもよく、この場合にはカプラー内に 1 個より多くの P U G が含有されていてもよい。

【0362】

以下に本発明の C O U P 2 の好ましい例を示すがこれらに限定されるものではない。

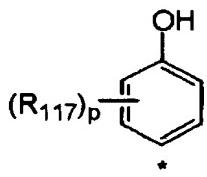
【0363】

【化55】

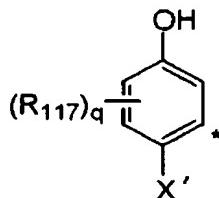


【0364】

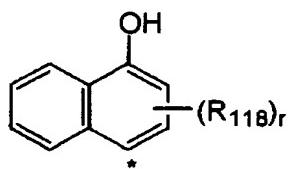
【化56】



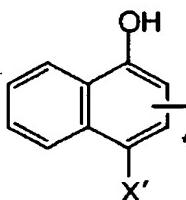
(III-1E)



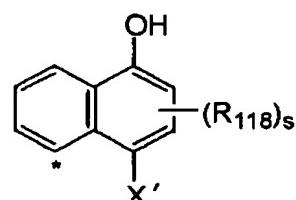
(III-2E)



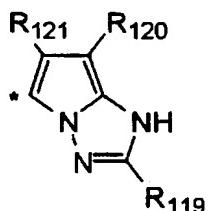
(III-1F)



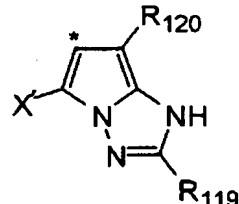
(III-2F)



(III-3F)



(III-1G)



(III-2G)

【0365】

式中*はAとの結合位置を表す。X'は水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、R₁₃₁-、R₁₃₁O-、R₁₃₁S-、R₁₃₁OCOO-、R₁₃₂COO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCOO-、R₁₃₂CON(R₁₃₃)-を表し、Y'は酸素原子、硫黄原子、R₁₃₂N=またはR₁₃₂ON=を表す。ここで、R₁₃₁は脂肪族炭化水素基（脂肪族炭化水素基とは飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基を表し、以後同義で脂肪族炭化水素基を用いる）、アリール基または複素環基を表す。

【0366】

R₁₃₁で表される脂肪族炭化水素基は好ましくは炭素数1～32、さらに好ましくは1～22の脂肪族炭化水素基であり、具体例としては、メチル、エチル、ビニル、エチニル、プロピル、イソプロピル、2-プロペニル、2-プロピニル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、t-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシルが挙げられる。ここで、「炭素数」とは、脂肪族炭化水素基が置換された脂肪族炭化水素基である場合、当該置換基の炭素数も含む全炭素数をいう。脂肪族炭化水素基以外の基についても同様に、置換基の炭素数も含む全炭素数をいう。

【0367】

R₁₃₁で表されるアリール基は好ましくは炭素数6～32、さらに好ましくは6～22の置換または無置換のアリール基であり、具体例としては、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

【0368】

R₁₃₁で表される複素環基は好ましくは炭素数1～32、さらに好ましくは1～22の置換または無置換の複素環基であり、具体例としては、2-フリル、2-ピロリル、2-チエニル、3-テトラヒドロフラニル、4-ピリジル、2-ピリミジニル、2-(1,3,4-チアジアゾリル)、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-ベンゾセレナゾリル、2-キノリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-セレナゾリル、5-テトラゾリルおよび2-(1,3,4オキサジアゾリル)、2-イミダゾリル等が挙げられる。

【0369】

R₁₃₂およびR₁₃₃はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基または複素環基を表す。R₁₃₂およびR₁₃₃で表される脂肪族炭化水素基、アリール基および複素環基はR₁₃₁と同義である。

【0370】

好ましくは、X'は水素原子、脂肪族炭化水素基、脂肪族炭化水素オキシ基、脂肪族炭化水素チオ基またはR₁₃₂CON(R₁₃₃)-を表し、Y'は酸素原子を表す。

【0371】

上記および以下に説明する基に適した置換基および以下で述べる「置換基」としては例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、フルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル）、アリール基（例えば、フェニル、トリル、ナフチル）、複素環基（例えば、R₁₃₁で述べた複素環基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ）、アミノ基（例えば、アミノ、N-メチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、N-フェニルアミノ）、アシル基（例えば、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル）、アルキルまたはアリールスルホニル基（例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ）、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ）、カルバモイル基（例えば、カルバモイル、N-メチルアミノカルボニル、N,N-ジメチルアミノカルボニル、N-フェニルアミノカルボニル）、スルファモイル基（例えば、スルファモイル、N-メチルアミノスルホニル、N,N-ジメチルアミノスルホニル、N-フェニルアミノスルホニル）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（例えば、フェノキシカルボニルオキシ）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ、ブロキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）、アミノカルボニルオキシ基（例えば、N-メチルアミノカルボニルオキシ、N-フェニルアミノカルボニルオキシ）、アミノカルボニルアミノ基（例えば、N-メチルアミノカルボニルアミノ、N-フェニルアミノカルボニルアミノ）が挙げられる。

【0372】

R_{111} 、 R_{112} はそれぞれ独立に、 $R_{132}CO-$ 、 $R_{131}CO-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCO-$ 、 $R_{131}SO_n-$ 、 $R_{132}(R_{133})NSO_2-$ またはシアノ基を表す。ここで、 R_{131} 、 R_{132} および R_{133} は上記と同義であり、nは1または2を表す。

【0373】

R_{113} は上述の R_{131} と同義の基を表す。

R_{114} は $R_{132}-$ 、 $R_{132}CON(R_{133})-$ 、 $R_{132}(R_{133})N-$ 、 $R_{131}SO_2N(R_{132})-$ 、 $R_{131}S-$ 、 $R_{1310}-$ 、 $R_{131}OCON(R_{132})-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCON(R_{134})-$ 、 $R_{131}CO-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCO-$ またはシアノ基を表す。ここで、 R_{131} 、 R_{132} および R_{133} は上記と同義であり、 R_{134} は R_{132} と同義の基を表す。

【0374】

R_{115} と R_{116} はそれぞれ独立に置換基を表し、好ましくは $R_{132}-$ 、 $R_{132}CON(R_{133})-$ 、 $R_{131}SO_2N(R_{132})-$ 、 $R_{131}S-$ 、 $R_{1310}-$ 、 $R_{131}OCON(R_{132})-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCON(R_{134})-$ 、 $R_{131}CO-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCO-$ 、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、さらに好ましくは R_{131} で表される基である。ここで、 R_{131} 、 R_{132} 、 R_{133} および R_{134} は上記と同義である。

【0375】

R_{117} は置換基を表し、pは0乃至4の整数を表し、qは0乃至3の整数を表す。 R_{117} の好ましい置換基としては、 $R_{131}-$ 、 $R_{132}CON(R_{133})-$ 、 $R_{131}OCON(R_{132})-$ 、 $R_{131}SO_2N(R_{132})-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCON(R_{134})-$ 、 $R_{131}S-$ 、 $R_{1310}-$ 、ハロゲン原子が挙げられる。ここで、 R_{131} 、 R_{132} 、 R_{133} および R_{134} は上記と同義である。また、pおよびqが2以上の場合、それぞれの R_{117} は同じであっても異なっていてもよいし、隣接する R_{117} 同士で結合して環を形成してもよい。一般式(III-1E)、(III-2E)の好ましい態様は、水酸基のオルト位の少なくとも一方が $R_{132}CONH-$ 、 $R_{131}OCONH-$ または $R_{132}(R_{133})NCONH-$ で置換されたものである。

【0376】

R_{118} は置換基を表し、rは0乃至6の整数を表し、sは0乃至5の整数を表す。 R_{118} の好ましい置換基としては、 $R_{132}CON(R_{133})-$ 、 $R_{131}OCON(R_{132})-$ 、 $R_{131}SO_2N(R_{132})-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCON(R_{134})-$ 、 $R_{131}S-$ 、 $R_{1310}-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCO-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCO-$ 、 $R_{132}(R_{133})NCO-$

)NSO₂-、R₁₃₁OCO-、シアノ基またはハロゲン原子が挙げられる。ここで、R₁₃₁、R₁₃₂、R₁₃₃およびR₁₃₄は上記と同義である。rおよびsが2以上の場合、それぞれのR₁₁₈は同じであっても異なっていてもよいし、隣接するR₁₁₈同士で結合して環を形成してもよい。一般式(III-1F)、(III-2F)、(III-3F)の好ましい態様は、水酸基のオルト位がR₁₃₂CONH-、R₁₃₂HNCONH-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-またはR₁₃₂NHCO-で置換されたものである。

【0377】

R₁₁₉は置換基を表し、好ましくは、R₁₃₂-、R₁₃₂CON(R₁₃₃)-、R₁₃₁SO₂N(R₁₃₂)-、R₁₃₁S-、R₁₃₁O-、R₁₃₁OCON(R₁₃₂)-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCON(R₁₃₄)-、R₁₃₁OCO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCO-、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、さらに好ましくはR₁₃₁で表される基である。ここで、R₁₃₁、R₁₃₂、R₁₃₃およびR₁₃₄は上記と同義である。

【0378】

R₁₂₀とR₁₂₁はそれぞれ独立に置換基を表し、好ましくはR₁₃₂-、R₁₃₂CON(R₁₃₃)-、R₁₃₁SO₂N(R₁₃₂)-、R₁₃₁S-、R₁₃₁O-、R₁₃₁OCON(R₁₃₂)-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCON(R₁₃₄)-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-、R₁₃₁OCO-、ハロゲン原子およびシアノ基を表し、さらに好ましくは、R₁₃₂(R₁₃₃)NCO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-、トリフルオロメチル基、R₁₃₁OCO-およびシアノ基を表す。ここで、R₁₃₁、R₁₃₂、R₁₃₃およびR₁₃₄は上記と同義である。

【0379】

Eは-CO-、-CS-、-COCO-、-SO-、-SO₂-、-P(=O)(R₁₅₁)-、-P(=S)(R₁₅₁)- {R₁₅₁は脂肪族炭化水素基、アリール基、脂肪族炭化水素オキシ基、アリールオキシ基、脂肪族炭化水素チオ基、アリールチオ基を表す。} 等の求電子基又は-C(R₁₅₂)(R₁₅₃)- {R₁₅₂、R₁₅₃はそれぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基、複素環基を表す。それぞれの脂肪族炭化水素基、アリール基、複素環基は、R₁₃₁で説明したものと同義である。} を表し、好ましくは-CO-である。

【0380】

AはCOUP2と現像主葉酸化体とのカップリング生成物における現像主葉由來でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換

反応により、（好ましくは4乃至8員の、より好ましくは5乃至7員の、さらに好ましくは6員の）環形成をともなってB2を放出させることが可能な2価の連結基又は単結合を表す。

【0381】

Aで表される連結基としては例えば以下のものが挙げられる。

【0382】

$$\begin{aligned} & \times - (\text{CO})_{n1} - (\text{Y}')_{n2} - \{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}_{n4} - \times \times \\ & \times - (\text{CO})_{n1} - \{\text{N}(\text{R}_{143})\}_{n3} - \{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}_{n4} - \times \times \\ & \times - (\text{Y}')_{n2} - (\text{CO})_{n1} - \{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}_{n4} - \times \times \\ & \times - \{\text{N}(\text{R}_{143})\}_{n3} - (\text{CO})_{n1} - \{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}_{n4} - \times \times \\ & \times - (\text{CO})_{n1} - \{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}_{n4} - (\text{Y}')_{n2} - \times \times \\ & \times - (\text{CO})_{n1} - \{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}_{n4} - \{\text{N}(\text{R}_{143})\}_{n3} - \times \times \\ & \times - (\text{Y}')_{n2} - \times \times, \times - \{\text{N}(\text{R}_{143})\}_{n3} - \times \times. \end{aligned}$$

【0383】

式中、 \times はCOUP2と結合する部位を表し、 $\times \times$ はEと結合する部位を表し、 Y' は酸素原子または硫黄原子を表し、 R_{141} 、 R_{142} および R_{143} はそれぞれ水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基、複素環基（それぞれの脂肪族炭化水素基、アリール基、複素環基はR131で説明したものと同義である。）を表し、それぞれの R_{141} 、 R_{142} および R_{143} はお互いにあるいはCOUP2と結合して環を形成してもよい。

【0384】

R_{141} 及び R_{142} は好ましく水素原子または脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは水素原子である。

R_{143} は好ましくは水素原子または脂肪族炭化水素基である。

【0385】

n_1 および n_3 は0乃至2の整数を表し、 n_2 は0または1を表し、 n_4 は1から5の整数を表し（ n_3 および n_4 が2以上の整数を表すとき、それぞれの $\text{N}(\text{R}_{143})$ および $\{\text{C}(\text{R}_{141})(\text{R}_{142})\}$ は同じであっても異なっていてもよい。）、かつ、COUP2と現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主

薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環を形成するようにn1+n2+n4、n1+n3+n4、n2およびn3が選ばれる。ただし、-N(R₁₄₃)-がEと直接結合するときR₁₄₃は水素原子でないことが好ましい。また、連結基AがCOUP2のカップリング位で連結するとき、COUP2と直接連結する部分が-Y'-であることはない。

【0386】

COUP2と連結基Aとの結合位置は、カプラーと現像主薬酸化体とがカップリング反応した後、カップリング生成物における現像主薬由来の窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により（好ましくは4乃至8員の、より好ましくは5乃至7員の、さらに好ましくは6員の）環形成をともなってB2を放出させることが可能であればいずれでもよいが、好ましくはCOUP2のカップリング位またはその近傍位（カップリング位の隣の原子またはその隣の原子）である。

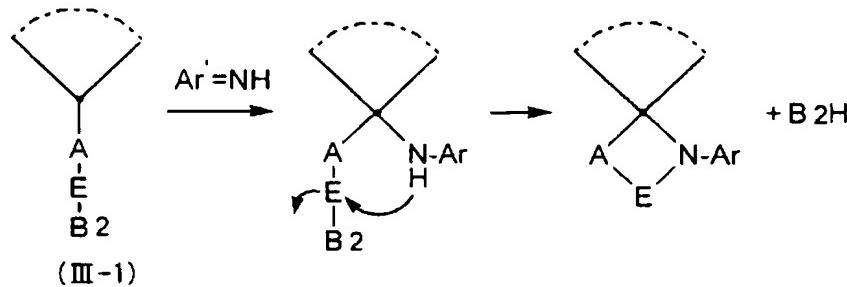
【0387】

連結基AがCOUP2で表されるカプラー残基の1) カップリング位、2) カップリング位の隣の原子および3) カップリング位の隣の隣の原子に結合した場合の本発明のカプラーおよび本発明のカプラーとArNH₂で表される芳香族アミン系現像主薬の酸化体(Ar'=NH)との反応は下式で表すことができる。

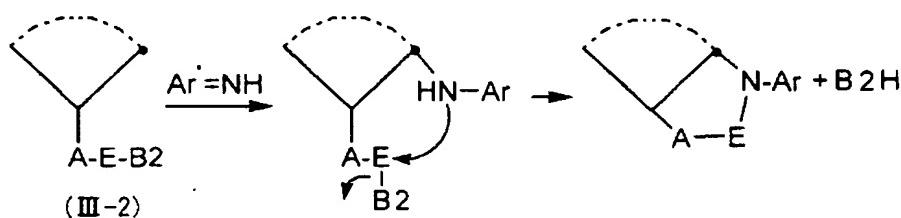
【0388】

【化57】

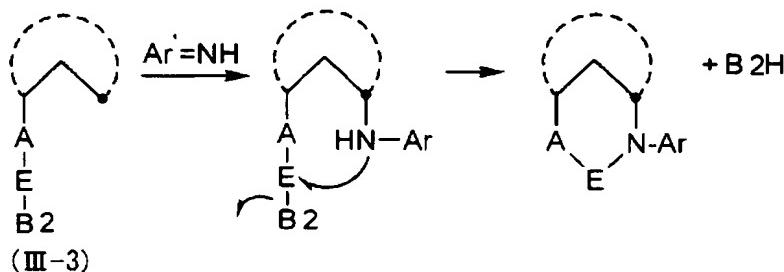
1) AがCOUP 2のカップリング位で結合する場合



2) AがCOUP 2のカップリング位の隣の原子で結合する場合



3) AがCOUP 2のカップリング位の隣の隣の原子で結合する場合



左側の図は主薬酸化体とカップリング可能なカプラー
右側の図は主薬酸化体とカップリング不可能なカプラー

残基を表し（必ずしも環状構造を表すものではない）、・はカップリング位を表し、直線部分は非金属原子—非金属原子間結合を表す。

【0389】

一般式 (III-1) {ここで、好ましくはCOUP 2は、(III-1A)、(III-1B)、(III-1C)、(III-1D)、(III-1E)、(III-1F)又は(III-1G)で表される。|に対して好ましいAとして例えば以下のものを

挙げることができ、

$\times - C O - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - N (R_{143}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - O - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - S - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - N (R_{143}) - \times \times,$

より好ましくは、

$\times - C (R_{141}) (R_{142}) - N (R_{143}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - O - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - N (R_{143}) - \times \times$

である。

【0390】

式中、 \times 、 $\times \times$ 、 R_{141} 、 R_{142} 、 R_{143} は上記と同義である（一つの連結基中に二つ以上の $- C (R_{141}) (R_{142}) -$ が存在するときそれぞれの R_{141} および R_{142} は同じであっても異なっていてもよい。）。

【0391】

一般式 (III-2) {ここで、好ましくは、COUP2は、(III-2A)、(III-2B)、(III-2C)、(III-2D)、(III-2E)、(III-2F)又は(III-2G)で表される。}に対して好ましいAとしては例えば以下のものを挙げることができ、

$\times - C (R_{141}) (R_{142}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - C (R_{141}) (R_{142}) - \times \times,$
 $\times - O - \times \times, \times - S - \times \times, \times - N (R_{143}) - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - O - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - S - \times \times,$
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - N (R_{143}) - \times \times$

より好ましくは、

$\times - O - \times \times$ 、 $\times - N (R_{143}) - \times \times$ 、
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - O - \times \times$ 、
 $\times - C (R_{141}) (R_{142}) - N (R_{143}) - \times \times$

である。

【0392】

式中、 \times 、 $\times \times$ 、 R_{141} 、 R_{142} 、 R_{143} は上記と同義である（一つの連結基中に二つ以上の $-C (R_{141}) (R_{142})-$ が存在するときそれぞれの R_{141} および R_{142} は同じであっても異なっていてもよい。）。

【0393】

一般式 (III-3) {ここで、好ましくはCOUP2は、(III-3F)で表される。} に対して、好ましいAは、

$\times - C (R_{141}) (R_{142}) - \times \times$ 、 $\times - O - \times \times$ 、 $\times - S - \times \times$ 、
 $\times - N (R_{143}) - \times \times$ であり、より好ましくは $\times - O - \times \times$ 、
 $\times - N (R_{143}) - \times \times$ であり、 $\times - N (R_{143}) - \times \times$ が特に好ましい。

【0394】

式中、 \times 、 $\times \times$ 、 R_{141} 、 R_{142} 、 R_{143} は上記と同義である。

【0395】

B2は写真性有用基またはその前駆体を表す。B2の好ましい態様は下記一般式(III-B)で表される。

-(T)_k-PUG (III-B)

式中、#はEと連結する部位を表し、TはEから放出された後PUGを放出することができるタイミング基を表し、kは0乃至2の整数を、好ましくは0又は1を表し、PUGは写真性有用基を表す。

【0396】

Tで表されるタイミング基として例えば米国特許第4,146,396号、同4,652,516号または同4,698,297号に記載のあるヘミアセタールの開裂反応を利用してPUGを放出する基、特開平9-114058号、米国特許第4,248,962号、同5,719,017号または同5,709,987号等に記載の分子内閉環反応を利用してPUGを放出する基、特公昭54-39727号、特開昭57-136640号、同57-154234号、特開平4-261530号、同4-211246

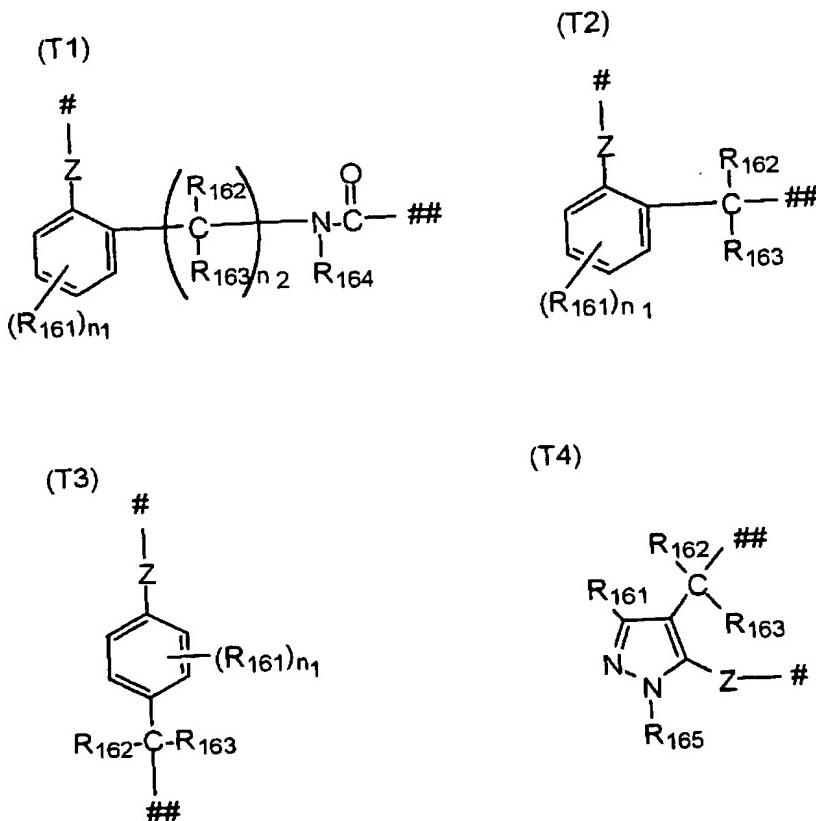
号、同6-324439号、同9-114058号、米国特許第4,409,323号または同4,421,845号等に記載の π 電子を介した電子移動によってPUGを放出する基、特開昭57-179842号、特開平4-261530号、同5-313322号等に記載の二酸化炭素を生成してPUGを放出する基、米国特許第4,546,073に記載のイミノケタールの加水分解反応によってPUGを放出する基、西独公開特許第2626317号に記載のエステルの加水分解反応によってPUGを放出する基、あるいは、欧州特許第572084号に記載の亜硫酸イオンとの反応を利用してPUGを放出する基等を挙げることができる。

【0397】

本発明のTで表されるタイミング基の好ましい例として例えば、以下のタイミング基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0398】

【化58】



【0399】

式中、#は求電子部位Eまたは##と結合する部位を表し、##はPUGまたは#と結合する位置を表す。Zは酸素原子または硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子を表す。R₁₆₁は置換基を表し、好ましくはR₁₃₁-、R₁₃₂CON(R₁₃₃)-、R₁₃₁SO₂N(R₁₃₂)-、R₁₃₁S-、R₁₃₁O-、R₁₃₁OCON(R₁₃₂)-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCON(R₁₃₄)-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-、R₁₃₁OCO-、ハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基を表す。ここで、R₁₃₁、R₁₃₂、R₁₃₃およびR₁₃₄は上記と同義である。R₁₆₁はR₁₆₂、R₁₆₃、R₁₆₄のいずれかと結合して環を形成してもよい。n1は0～4の整数を表す。n1が2以上の整数を表すときそれぞれのR₁₆₁は同じであっても異なっていてもよく、R₁₆₁同士で結合して環を形成してもよい。

【0400】

R₁₆₂、R₁₆₃およびR₁₆₄はR₁₃₂と同義の基を表し、n2は0または1を表す。R₁₆₂とR₁₆₃とが結合してスピロ環を形成してもよい。R₁₆₂およびR₁₆₃は好ましくは水素原子または（炭素数1～20、好ましくは1～10の）脂肪族炭化水素基であり、さらに好ましくは水素原子である。R₁₆₄は好ましくは（炭素数1～20、好ましくは1～10の）脂肪族炭化水素基または（炭素数6～20、好ましくは6～10の）アリール基である。R₁₆₅はR₁₃₂-、R₁₃₂(R₁₃₃)NCO-、R₁₃₂(R₁₃₃)NSO₂-、R₁₃₁OCO-、R₁₃₂CO-を表す。ここで、R₁₃₁、R₁₃₂およびR₁₃₃は上記と同義である。R₁₆₅は好ましくはR₁₃₂を表し、さらに好ましくは炭素数6～20のアリール基を表す。

PUGで表される写真性有用基は、上記と同義である。

【0401】

本発明のカプラーの好ましい態様は上記一般式（III-2）または（III-3）で表されるものであり、（III-3）がより好ましい（一般式（III-2）、（III-3）において、A、E、B₂及びそれらの好ましい範囲は、上記で説明したものと同義である。）。

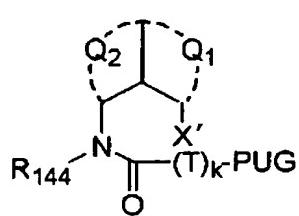
【0402】

一般式（III-3）の更に好ましい態様は下記一般式（III-3a）で表され、より好ましくは下記一般式（III-3b）で表され、特に好ましくは一般式（III-3c）で表される。また、一般式（III-3c）とArNH₂で表される現像主葉の酸化体（Ar' = NH）との反応で得られる環化体の構造は一般式（III-C）で表すことができ

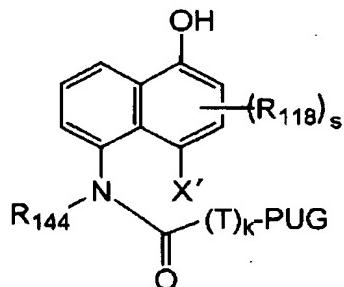
る。

【0403】

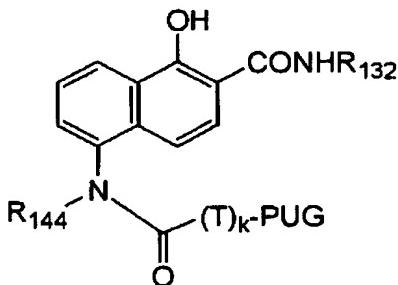
【化59】



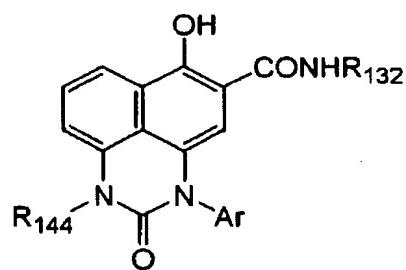
(III-3a)



(III-3b)



(III-3c)



(III-C)

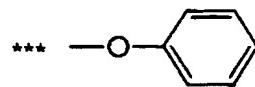
【0404】

式中 Q_1 、 Q_2 はそれぞれ 5 または 6 員の環を形成し、かつ、 X' のつけ根の原子で現像主葉酸化体とカップリング反応を引き起こすのに必要な非金属原子群であり、 X' 、 T 、 k 、PUG、 R_{118} 、 s 、 R_{132} はそれぞれ上記と同義である。 R_{144} は水素原子、脂肪族炭化水素基、アリール基又は複素環基を表し、好ましくは脂肪族炭化水素基、アリール基又は複素環基を表し、より好ましくは脂肪族炭化水素基を表す（それぞれの脂肪族炭化水素基、アリール基、複素環基は、 R_{131} で説明したものと同義である。）。

なお、本発明においては、少なくとも以下の基は B1、B2 ではない。

【0405】

【化60】

 $\text{*** } -\text{OR}_{71}$ $\text{*** } -\text{SR}_{72}$ 

【0406】

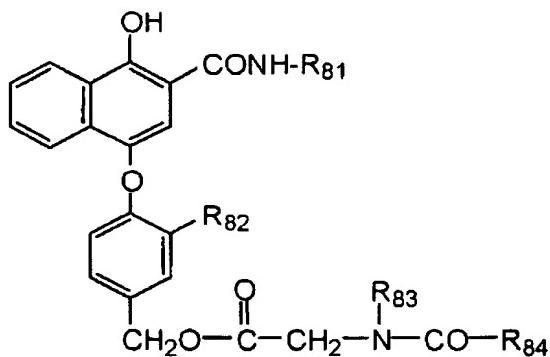
式中、 ***は、前記Eで表される求電子部位又はTで表されるタイミング基と連結する部位を表し、 R₇₁は、置換又は無置換の脂肪族炭化水素基を表し、 R₇₂は無置換の脂肪族炭化水素基を表す。

【0407】

以下に本発明の感光材料において用いるカプラーの具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0408】

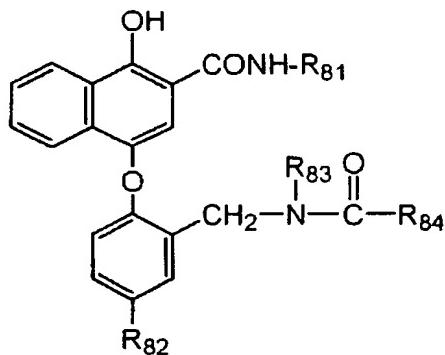
【化61】



No.	R ₈₁	R ₈₂	R ₈₃	R ₈₄
II-1	-CH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	
II-2	-CH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	
II-3	-CH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	
II-4	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	-SCH ₂ CH ₂ CO ₂ H
II-5		-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	
II-6	-CH ₃	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)		

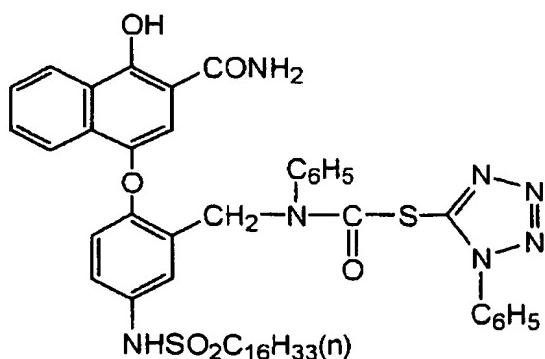
【0409】

【化62】



No.	R ₈₁	R ₈₂	R ₈₃	R ₈₄
II-7	-(CH ₂) ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	-NO ₂	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
II-8	CH ₃	-NO ₂	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
II-9	H	-NHSO ₂ C ₁₆ H ₃₃ (n)	-C ₆ H ₅	

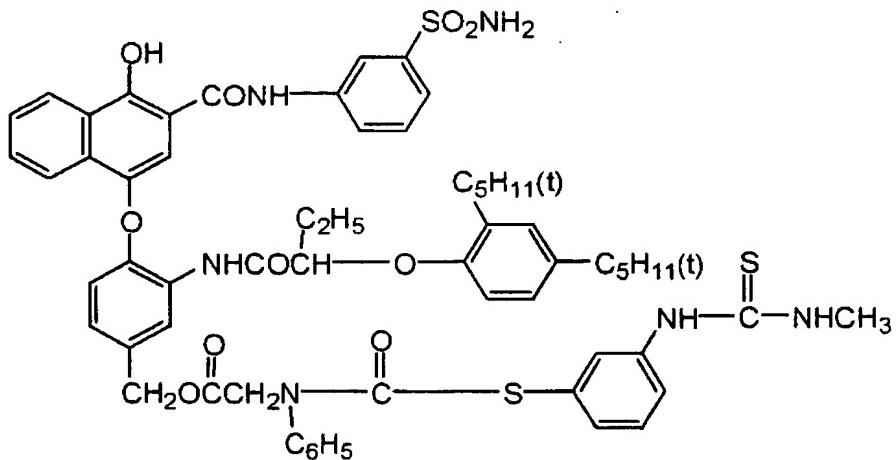
II-10



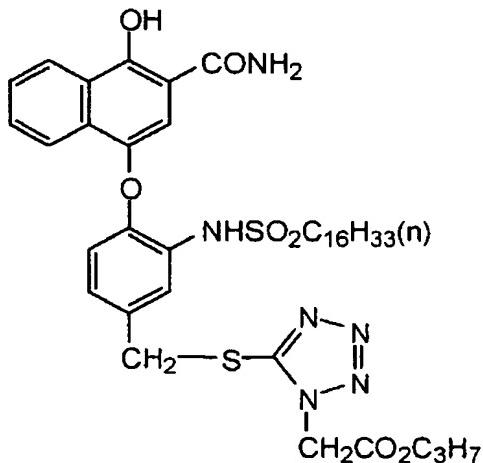
【0410】

【化63】

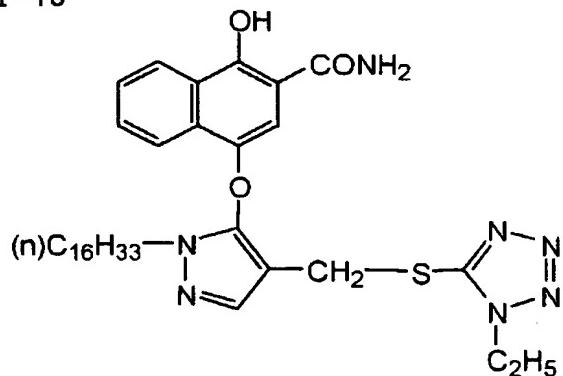
II-11



II-12



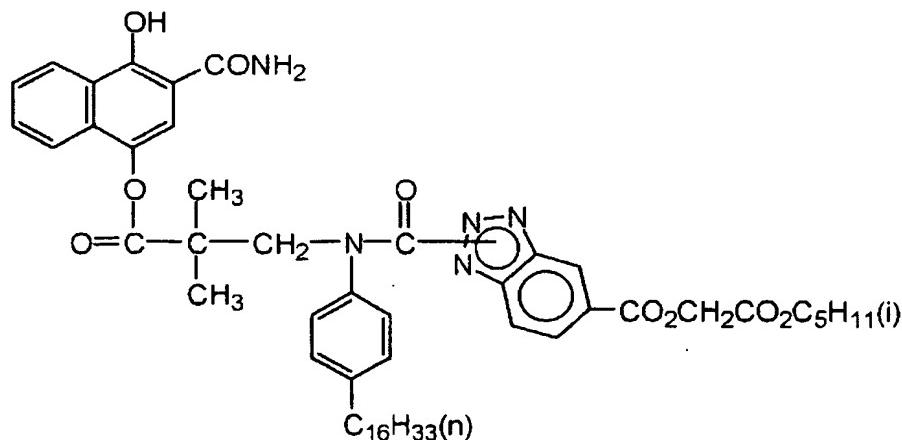
II-13



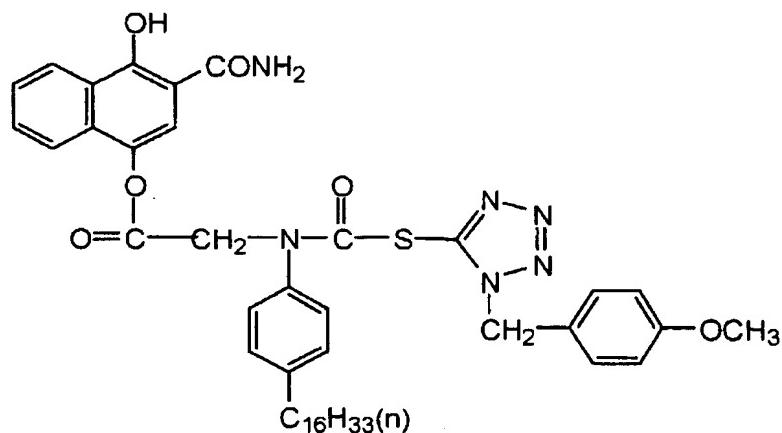
【0411】

【化64】

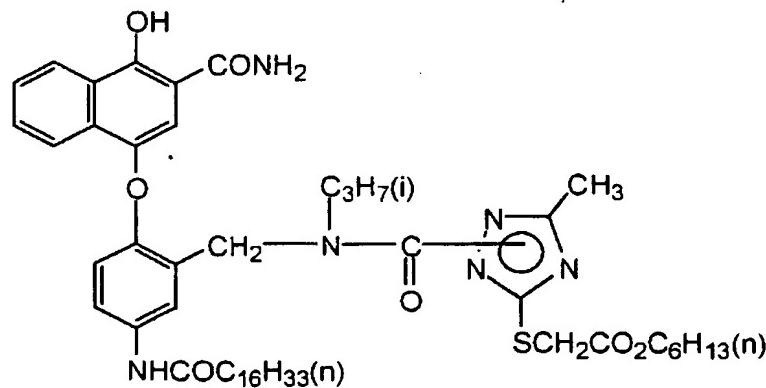
II-14



II-15



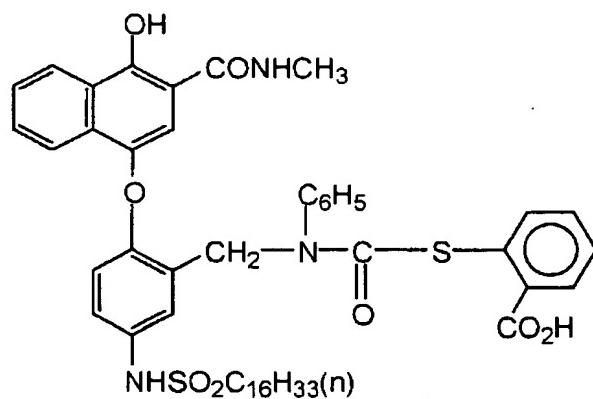
II-16



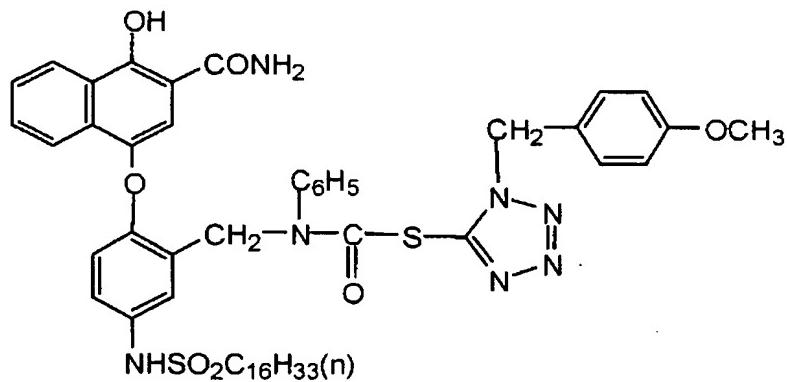
【0412】

【化65】

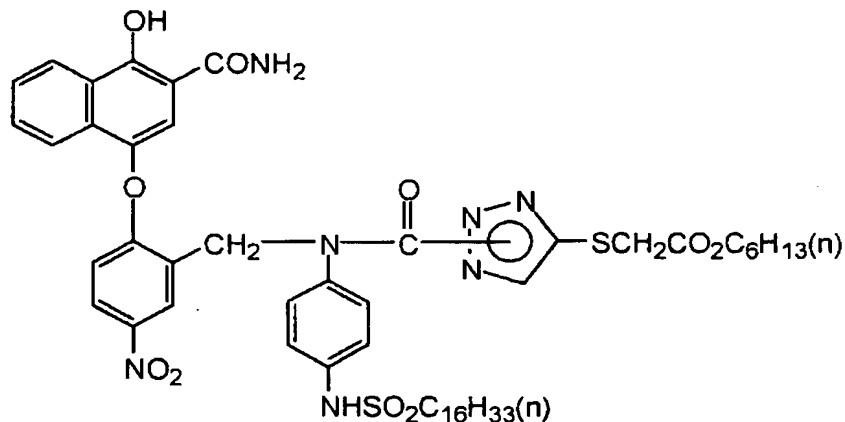
II-17



II-18



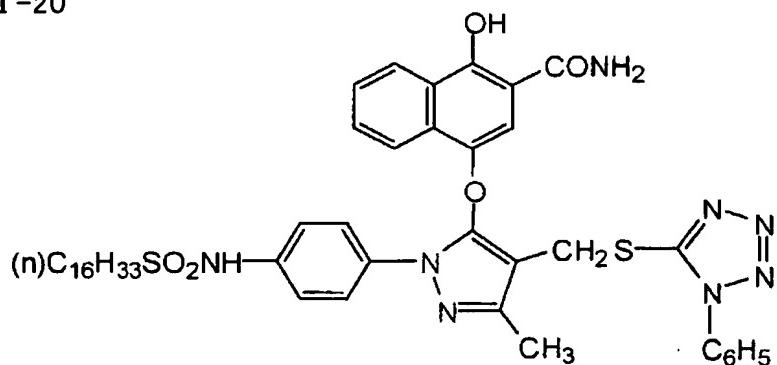
II-19



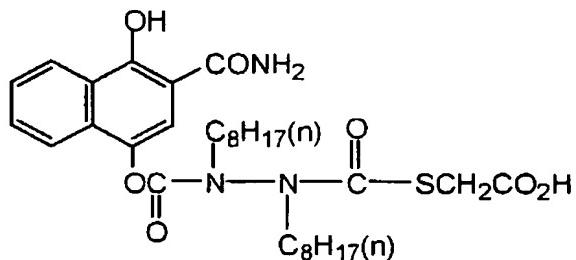
【0413】

【化66】

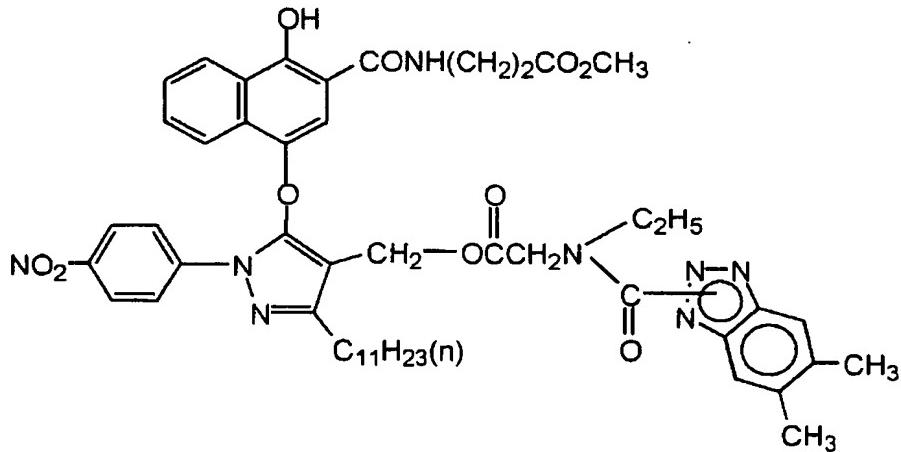
II-20



II-21



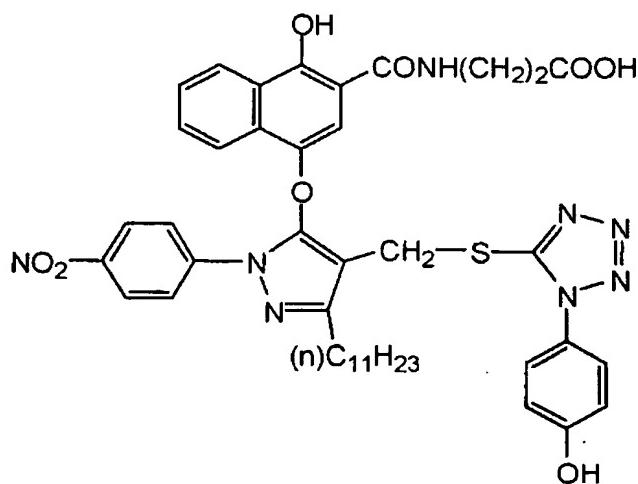
II-22



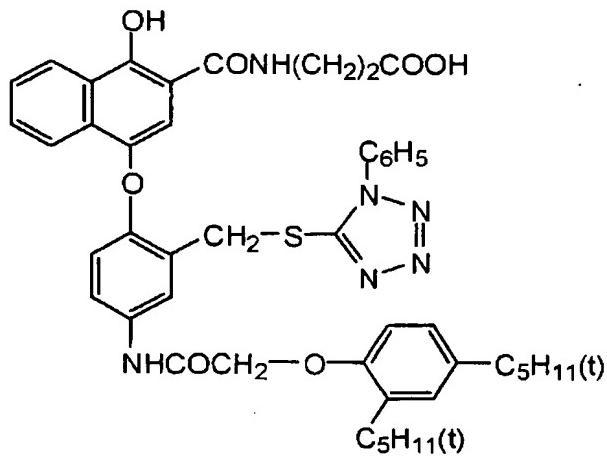
【0414】

【化67】

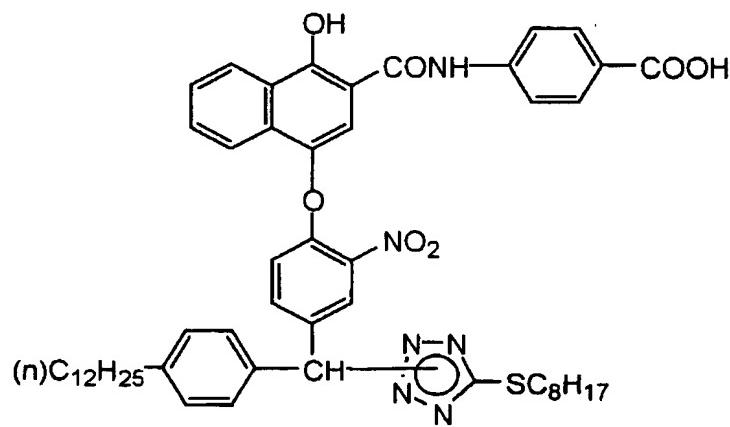
II-23



II-24



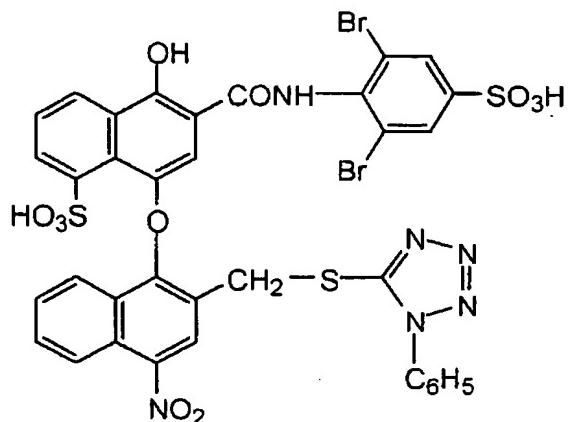
II-25



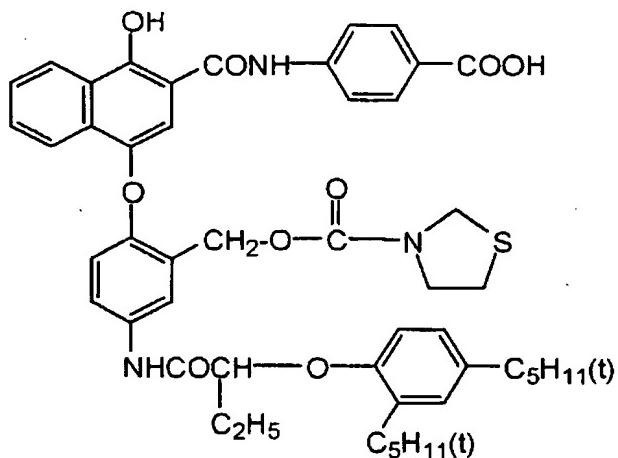
【0415】

【化68】

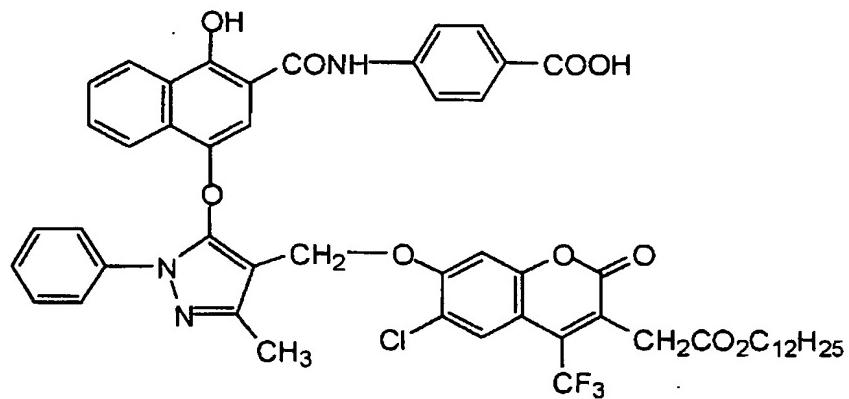
II-26



II-27

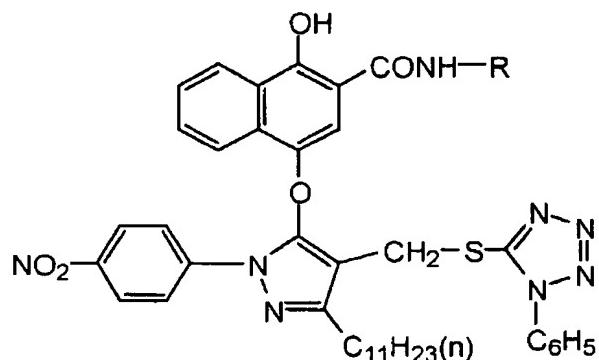


II-28

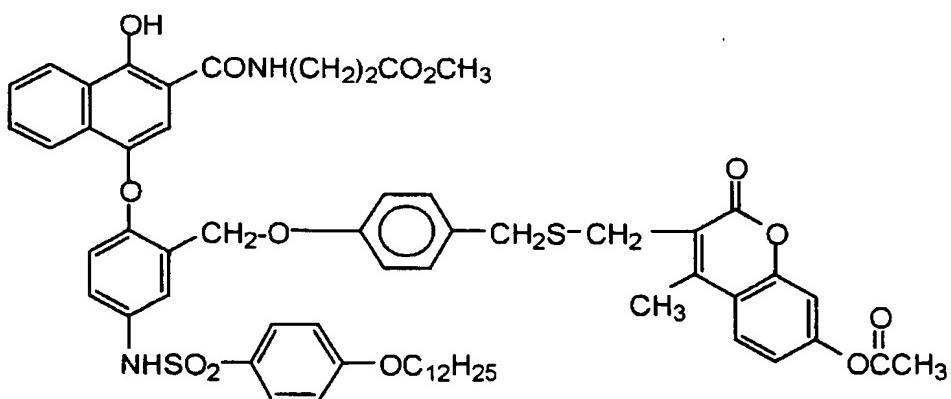
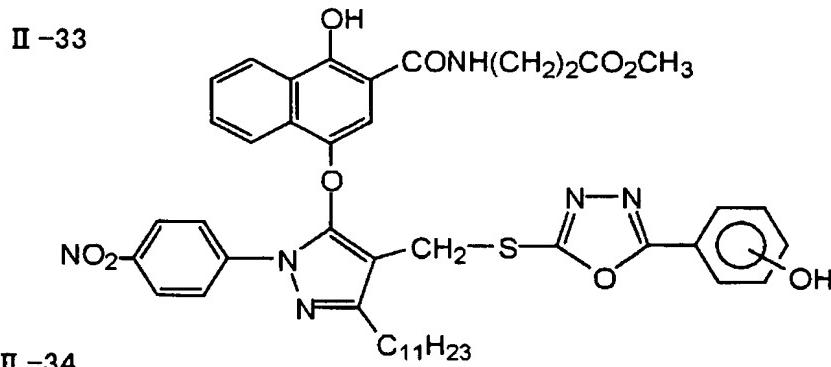


【0416】

【化69】



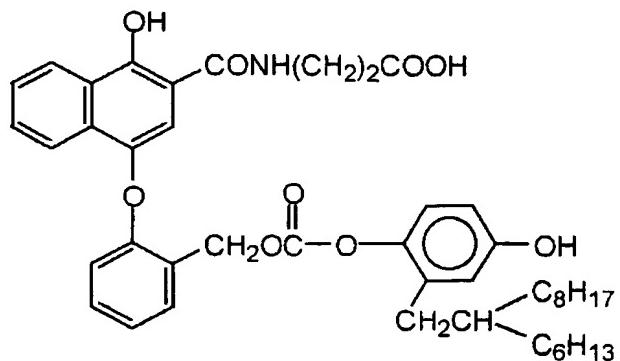
No.	R	No.	R
II-29	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	II-31	$\begin{matrix} -\text{CHCO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$
II-30	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9(n)$	II-32	$-(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$



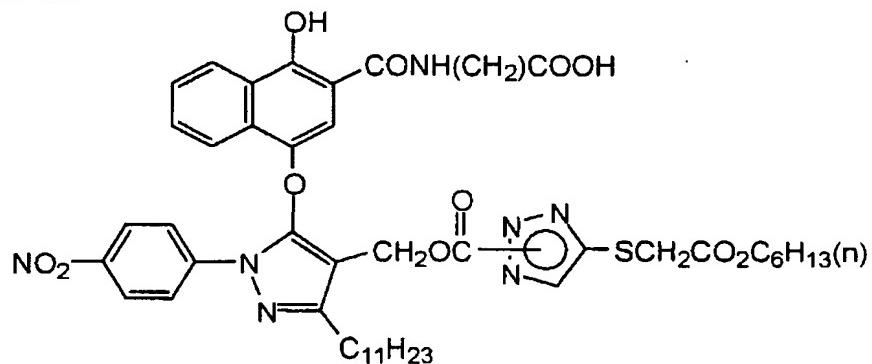
【0417】

【化70】

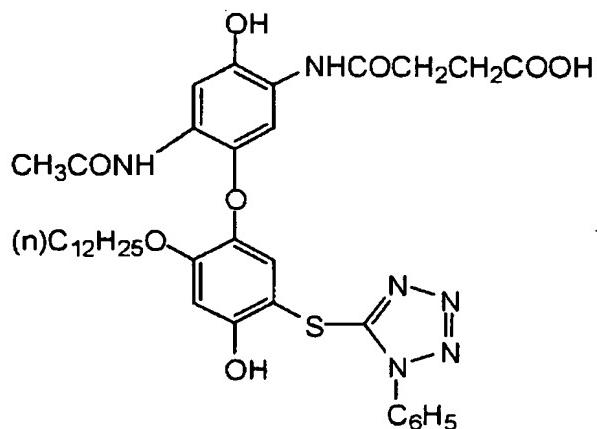
II-35



II-36



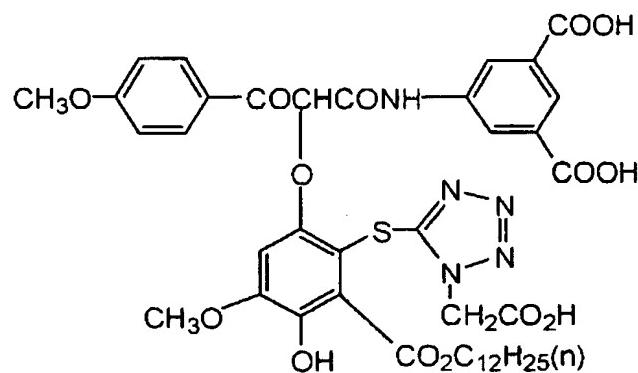
II-37



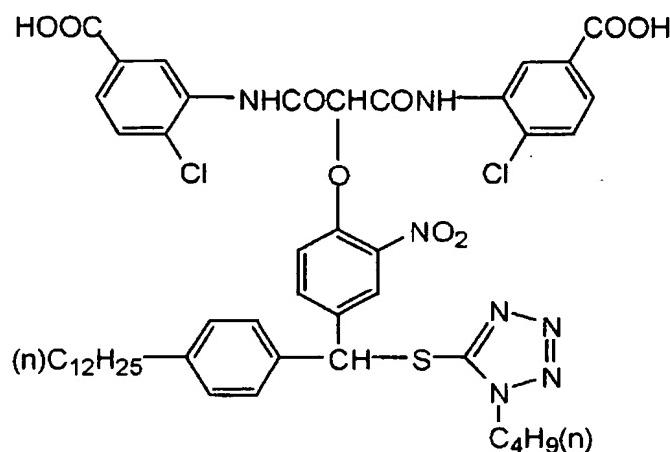
【0418】

【化71】

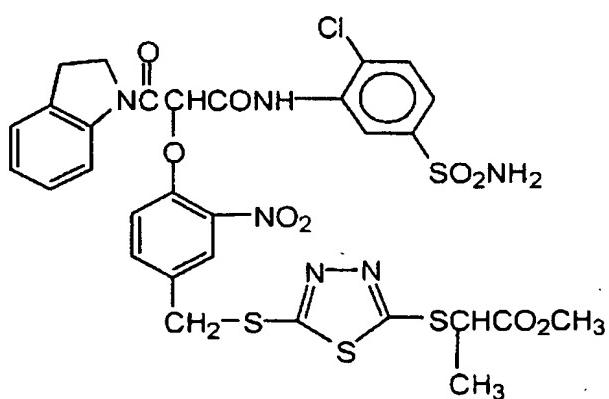
II -38



II -39



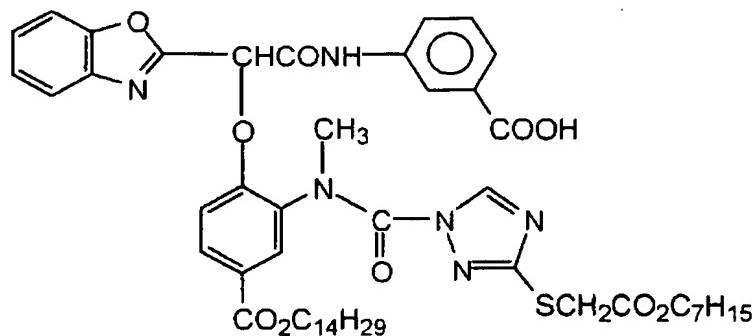
II -40



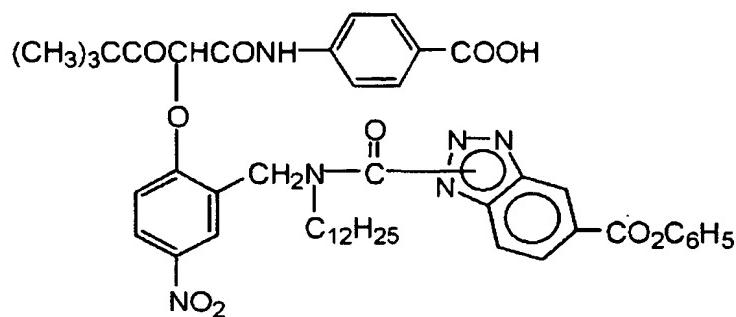
【0419】

【化72】

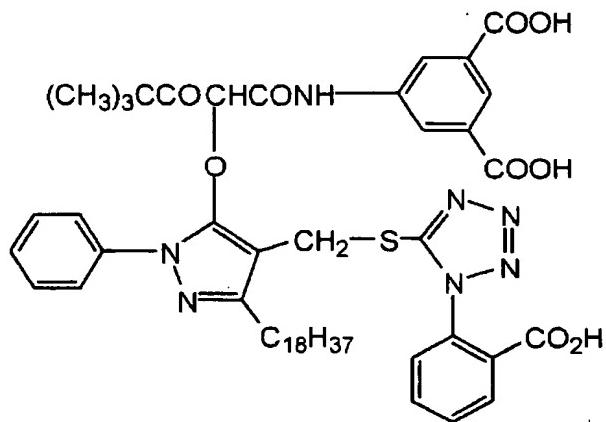
II-41



II-42



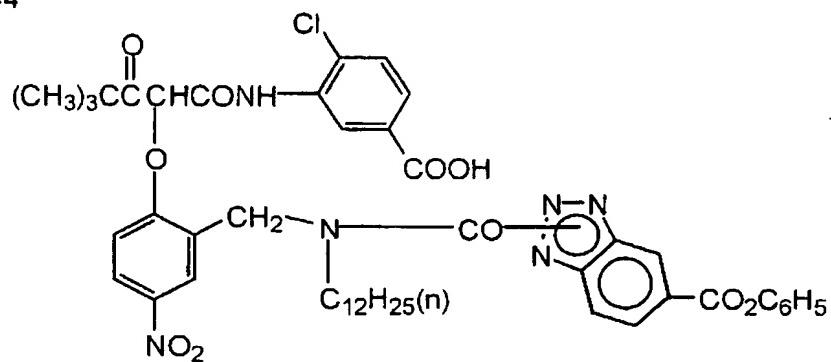
II-43



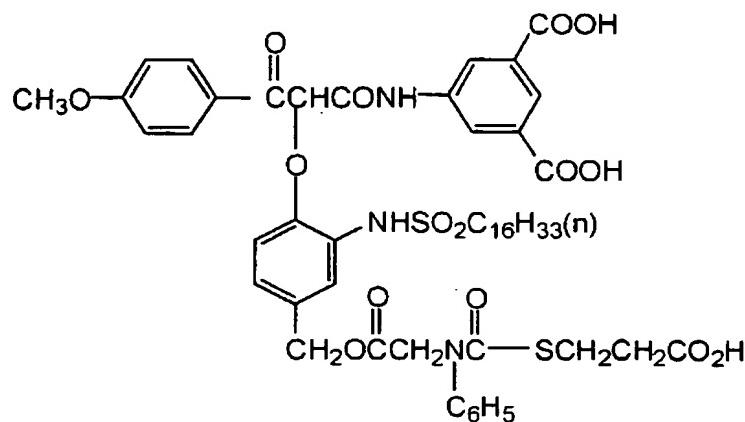
【0420】

【化73】

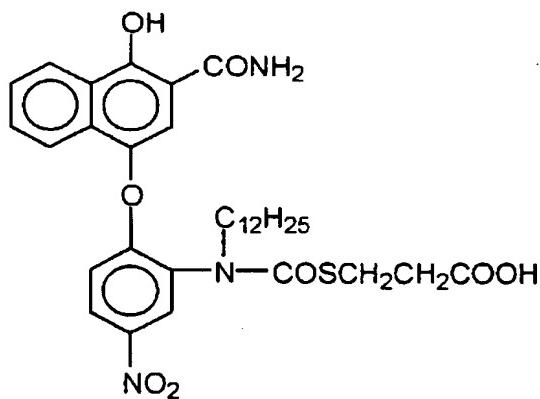
II-44



II-45

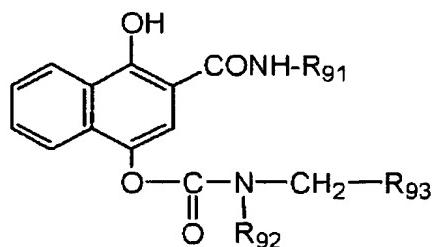


II-46



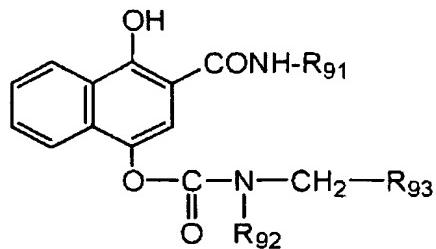
【0421】

【化 7 4】



【0422】

【化75】

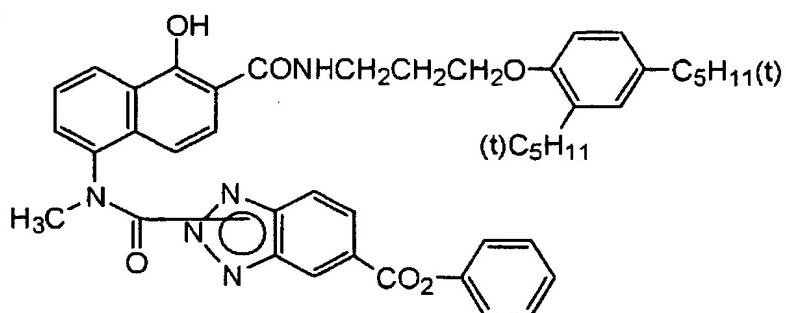


No.	R ₉₁	R ₉₂	R ₉₃
II-54	-SO ₂ CH ₃	-CH ₂ CO ₂ C ₁₀ H ₂₁ (n)	
II-55	-COCH ₃	-C ₁₂ H ₂₅ (n)	
II-56	-co--COOH	-C ₁₀ H ₂₁ (n)	
II-57	-SO ₂ C ₄ H ₉ (n)	-CO ₂ C ₁₂ H ₂₅ (n)	
II-58	H		
II-59	-(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	-CO ₂ C ₁₀ H ₂₁ (n)	

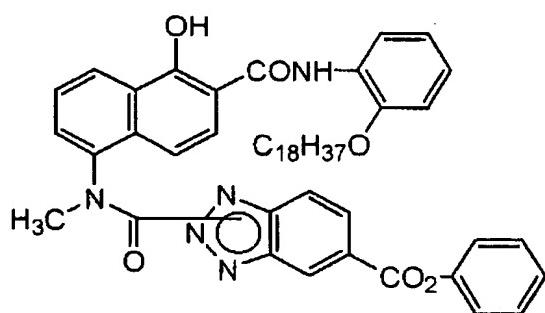
【0423】

【化76】

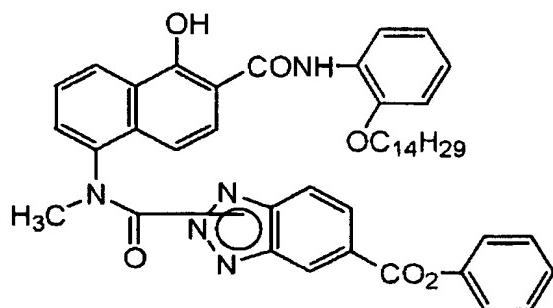
II -60



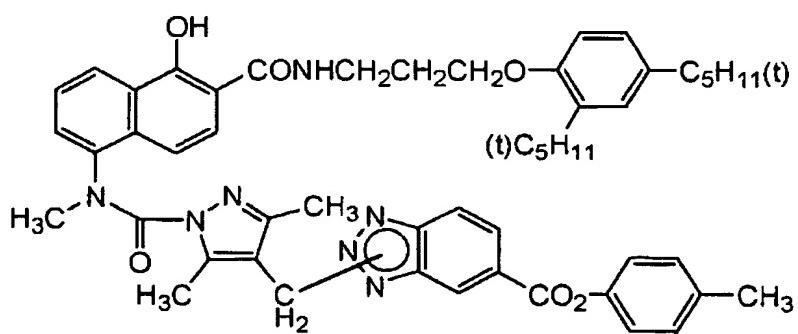
II -61



II -62



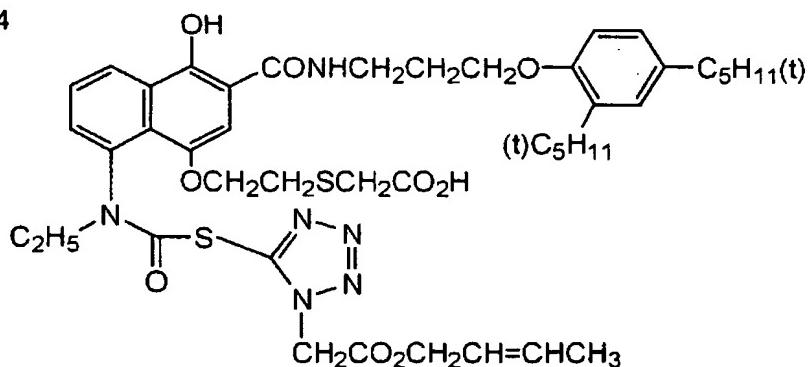
II -63



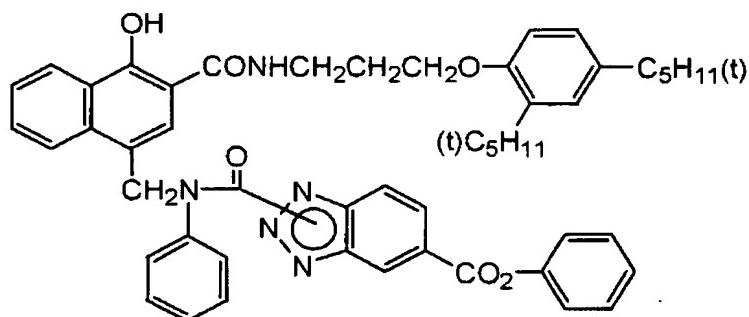
【0424】

【化77】

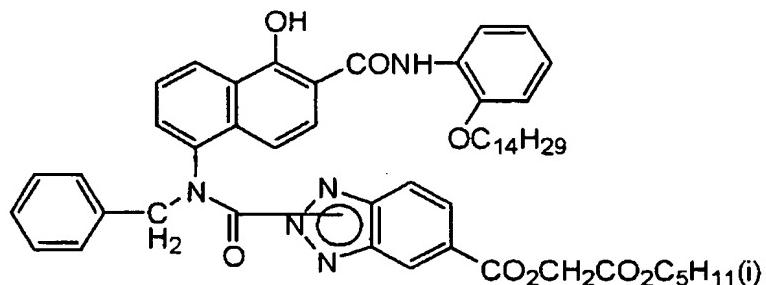
II-64



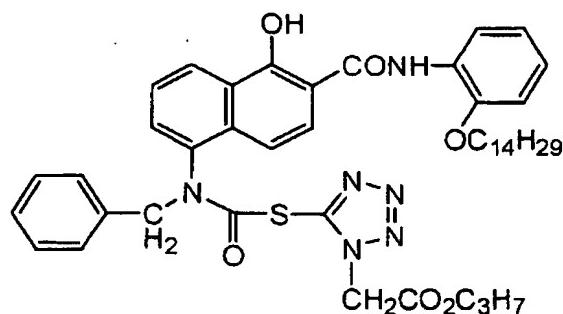
II-65



II-66



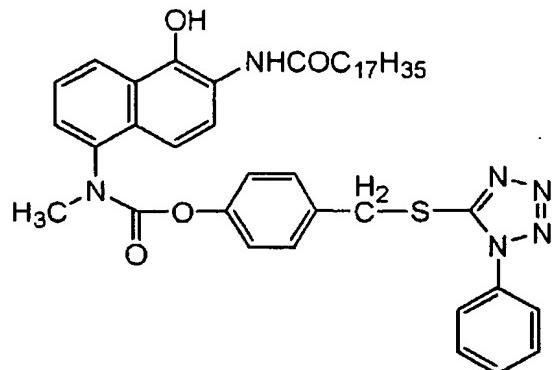
II-67



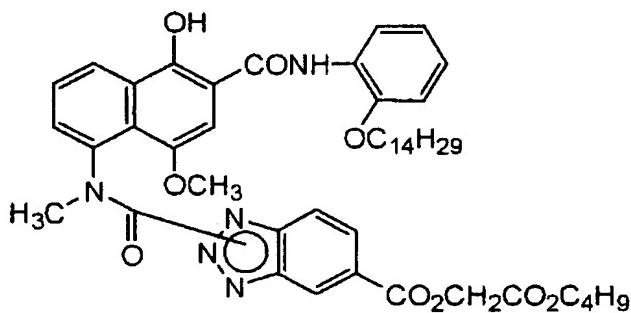
【0425】

【化78】

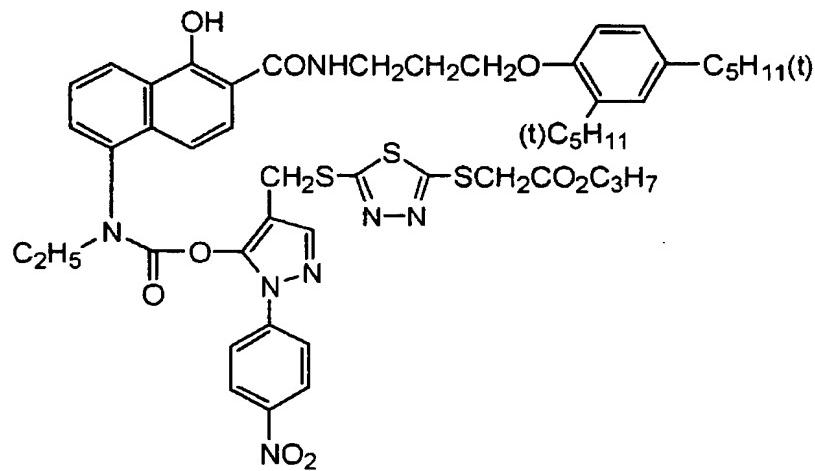
II-68



II-69



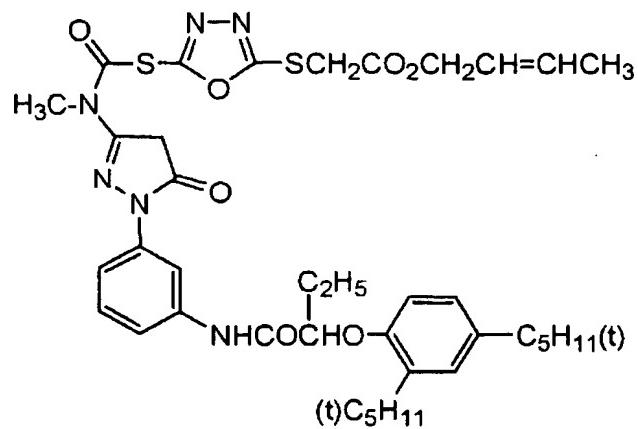
II-70



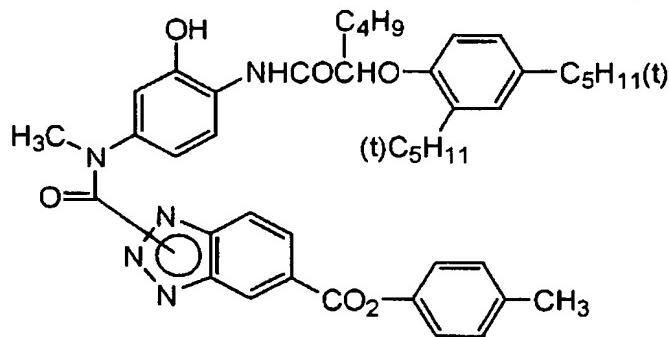
【0426】

【化79】

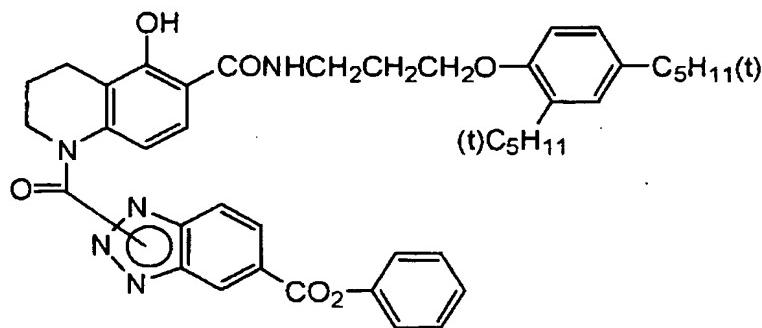
II-71



II-72



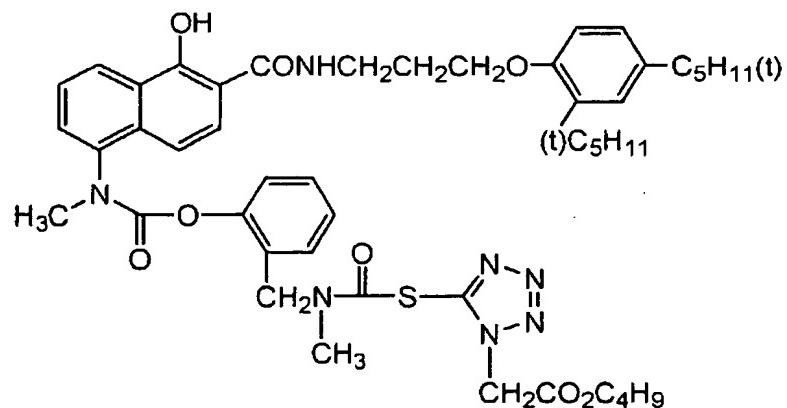
II-73



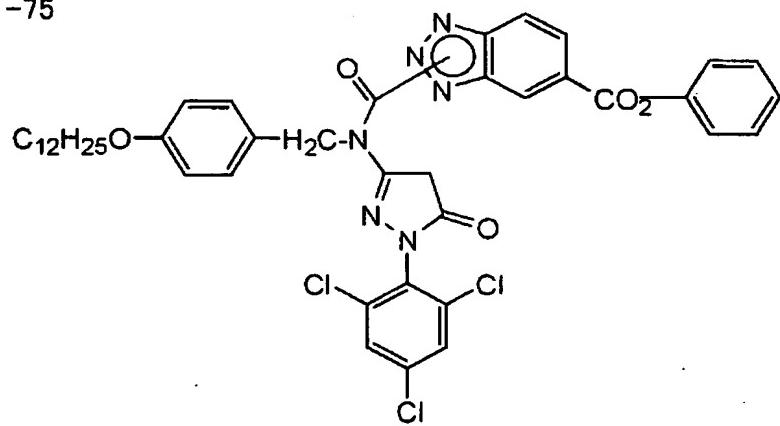
【0427】

【化80】

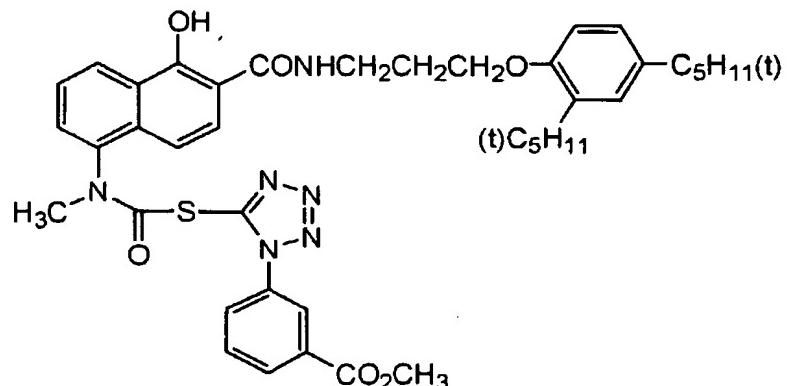
II-74



II-75



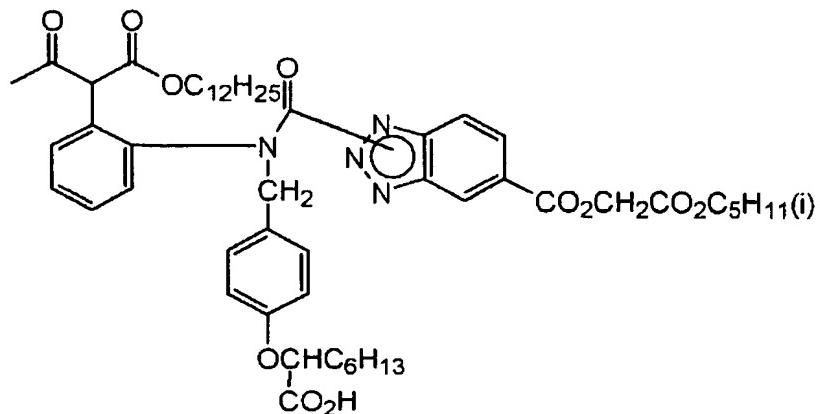
II-76



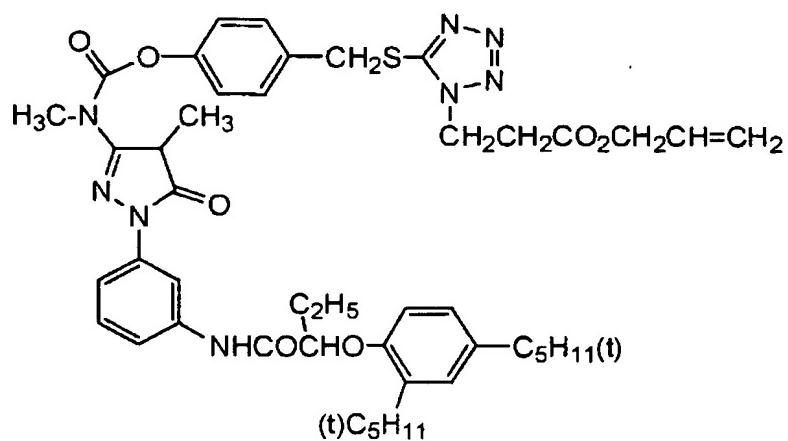
【0428】

【化81】

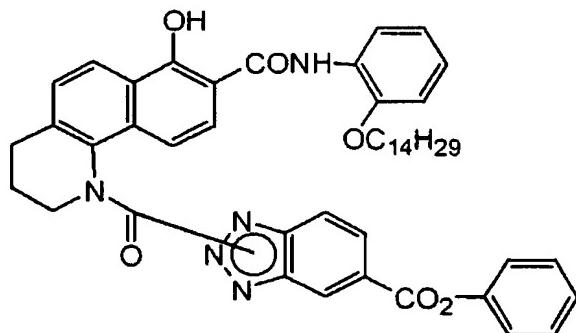
II-77



II-78



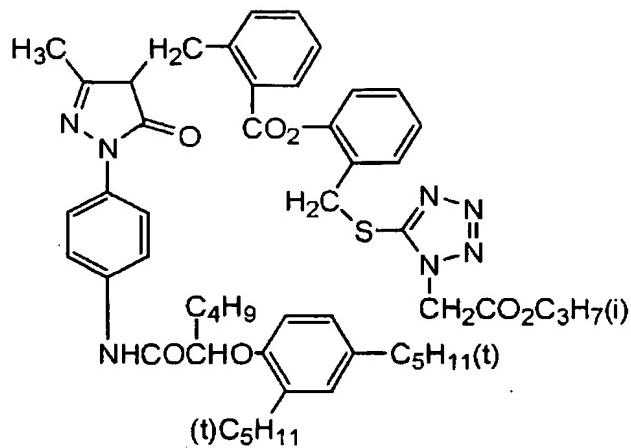
II-79



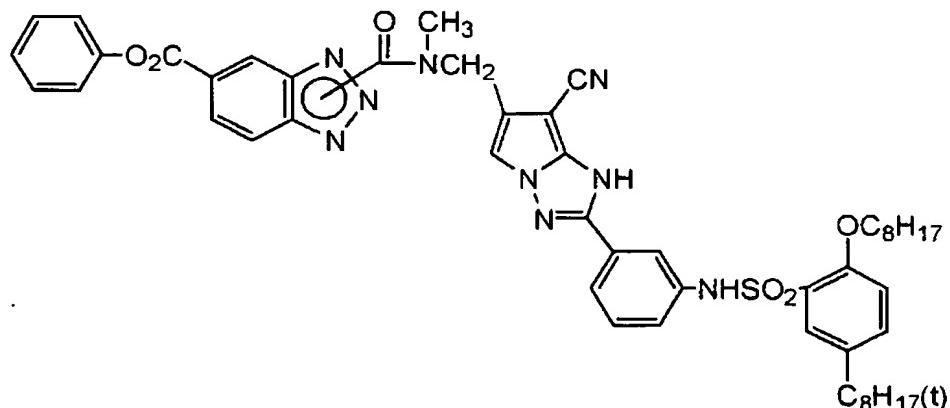
【0429】

【化82】

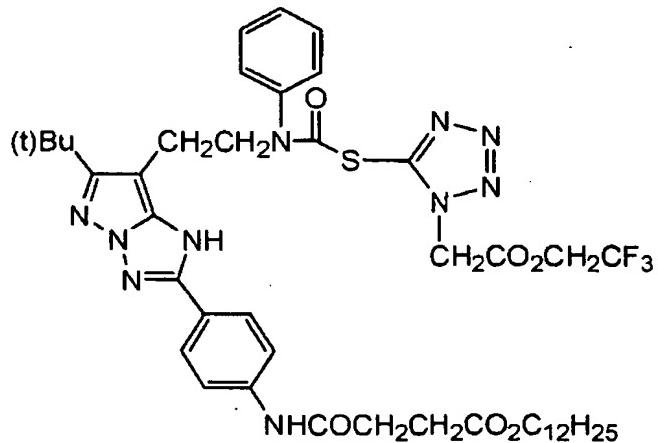
II-80



II-81



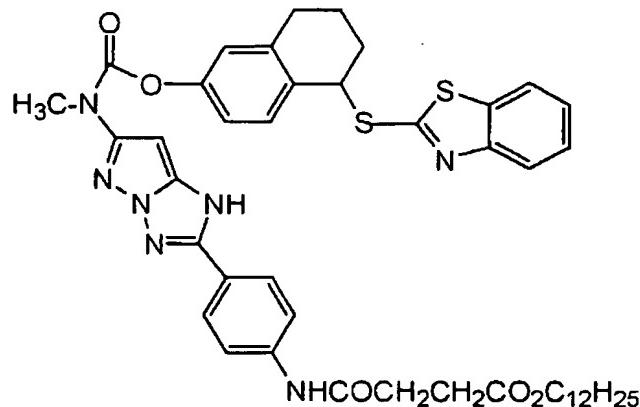
II-82



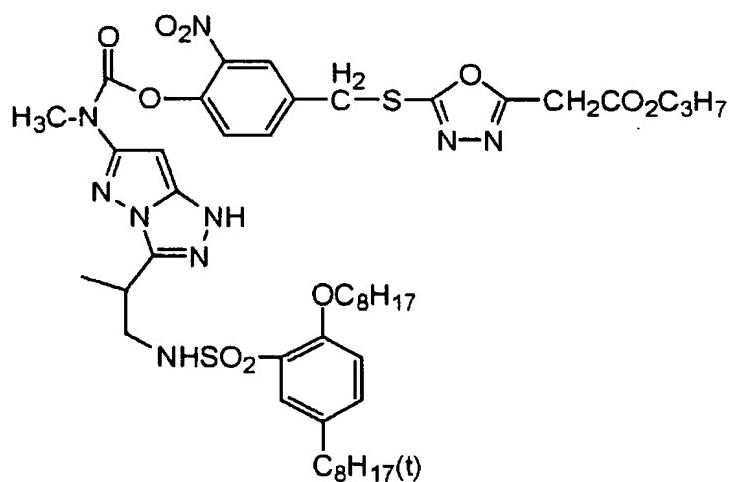
【0430】

【化83】

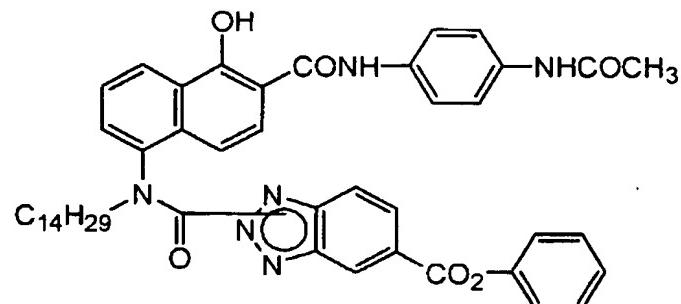
II-83



II-84



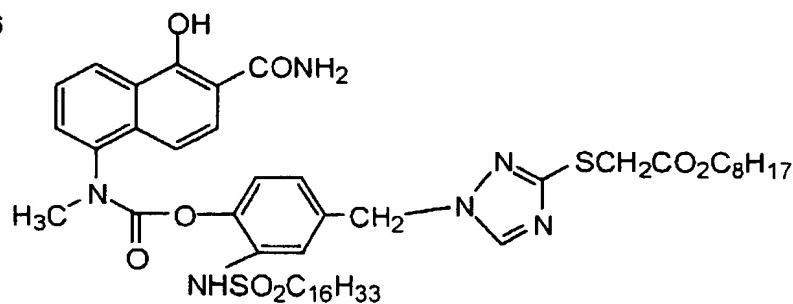
II-85



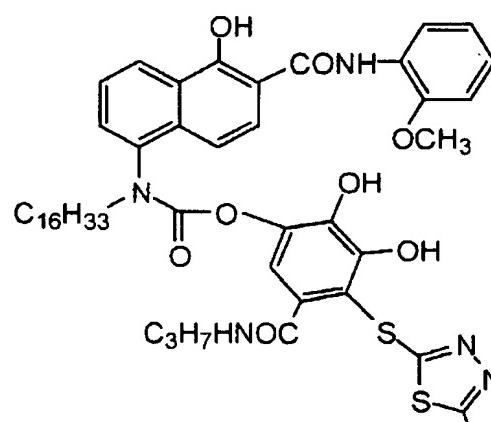
【0431】

【化84】

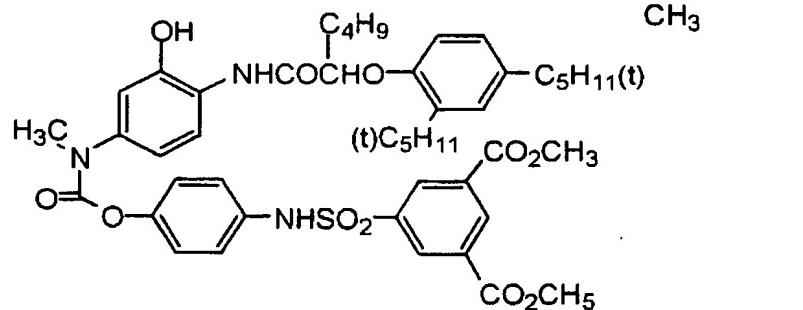
II -86



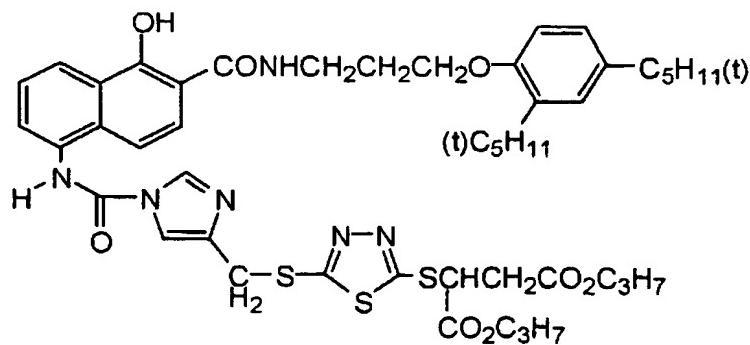
II -87



II -88



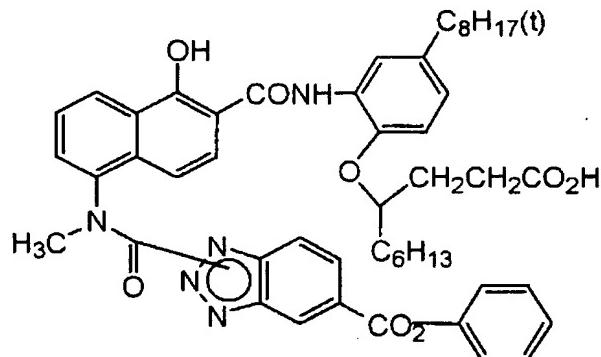
II -89



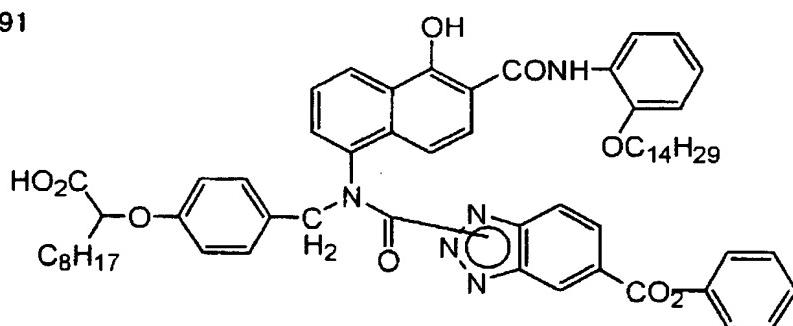
【0432】

【化85】

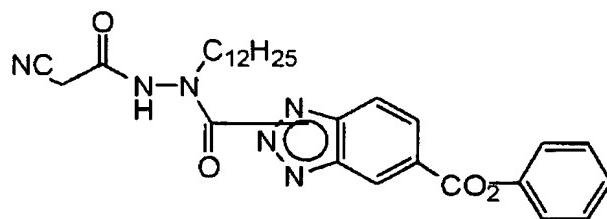
II-90



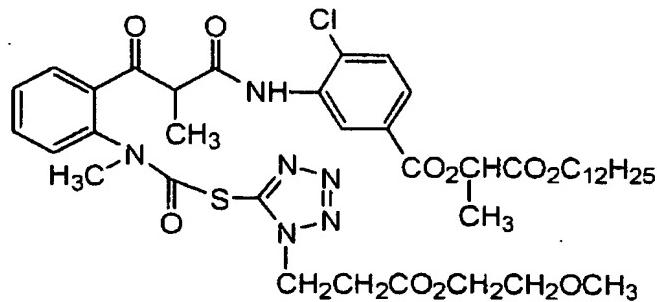
II-91



II-92



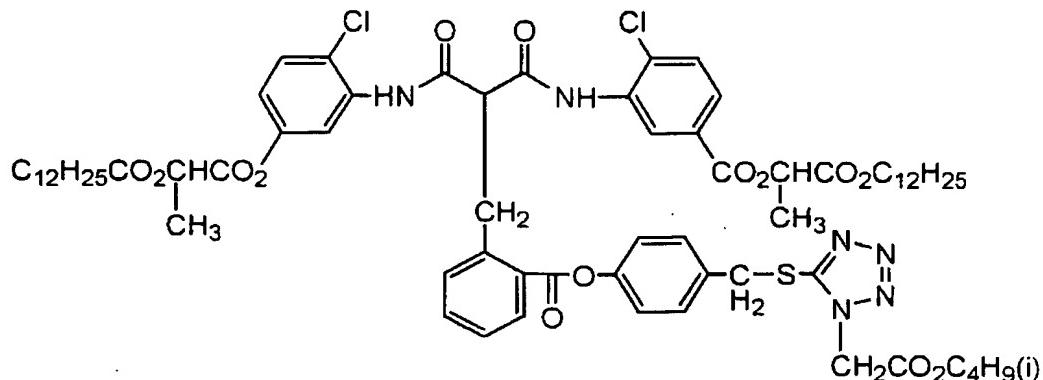
II-93



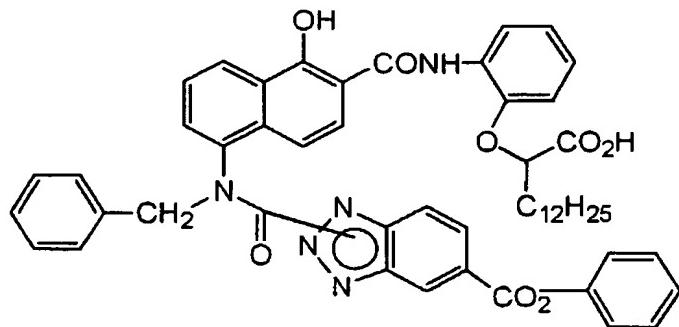
【0433】

【化86】

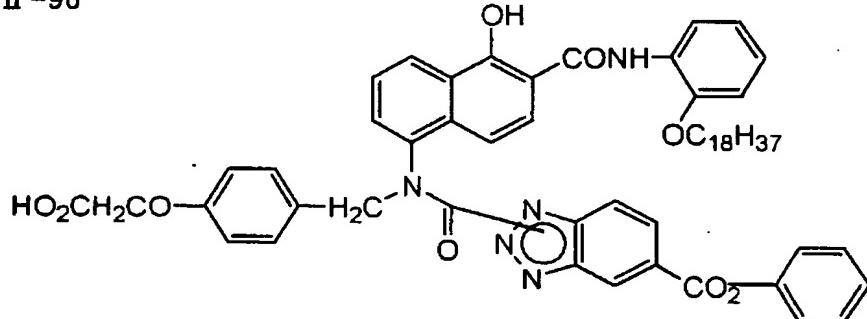
II -94



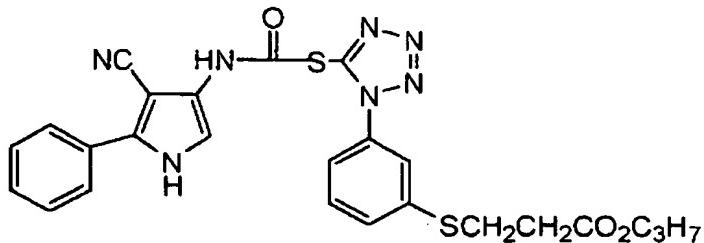
II -95



II -96



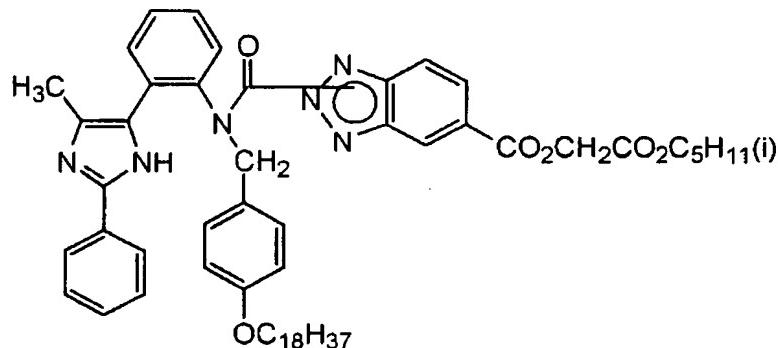
II -97



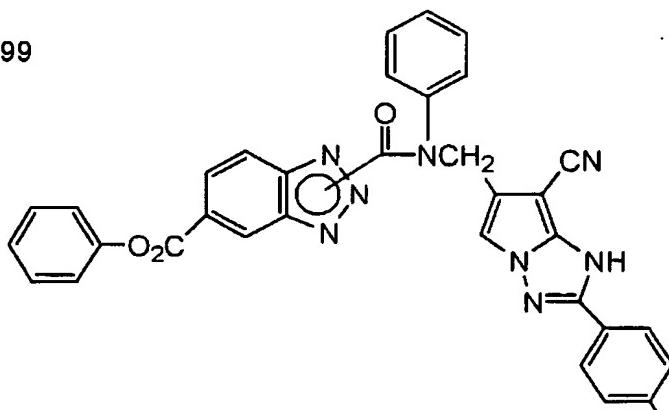
【0434】

【化87】

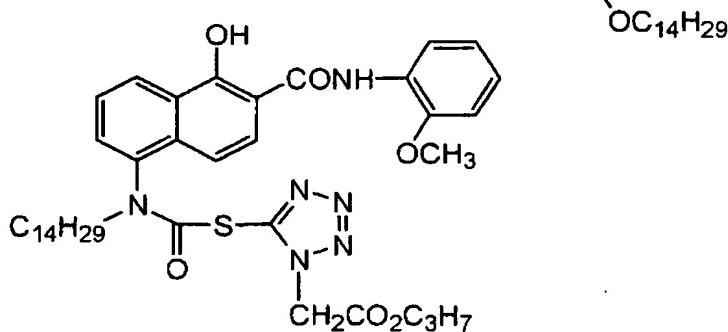
II-98



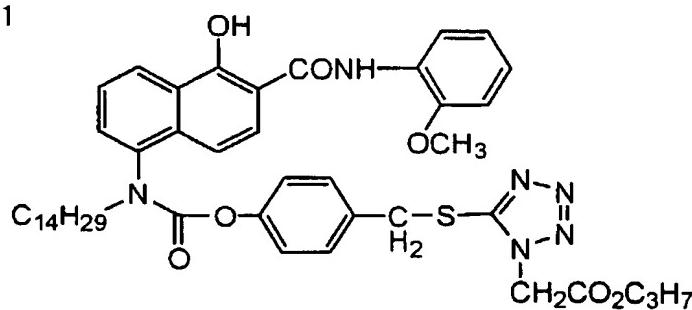
II-99



II-100



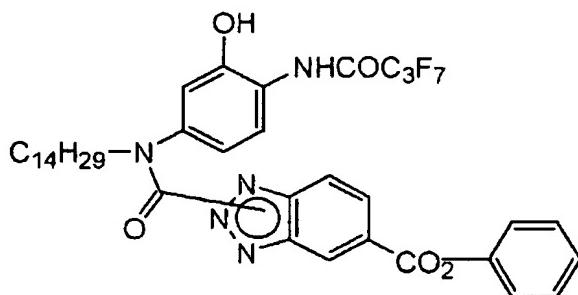
II-101



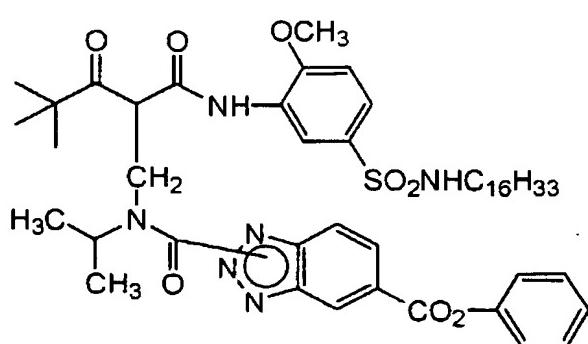
【0435】

【化88】

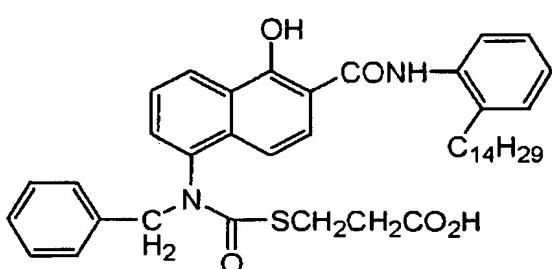
II-102



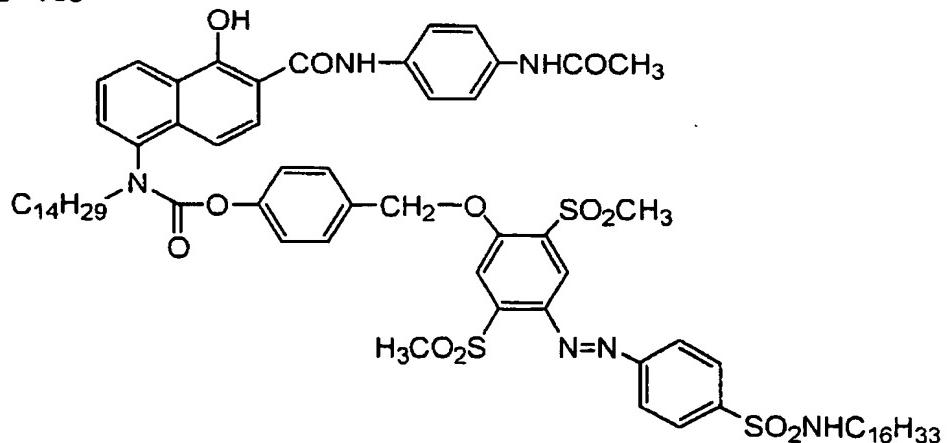
II-103



II-104



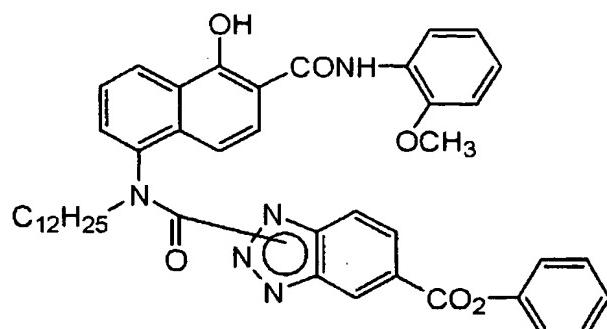
II-105



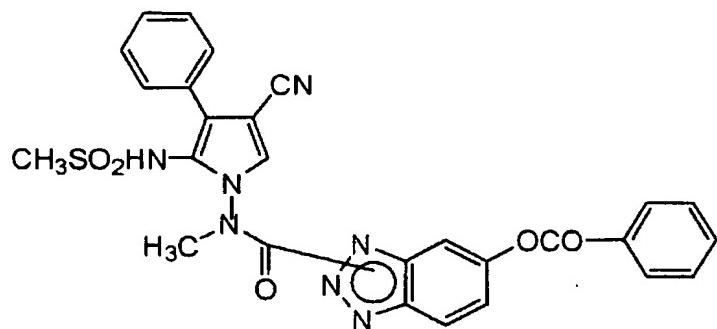
【0436】

【化89】

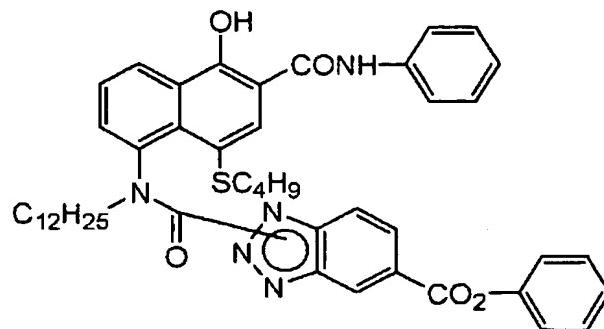
II-106



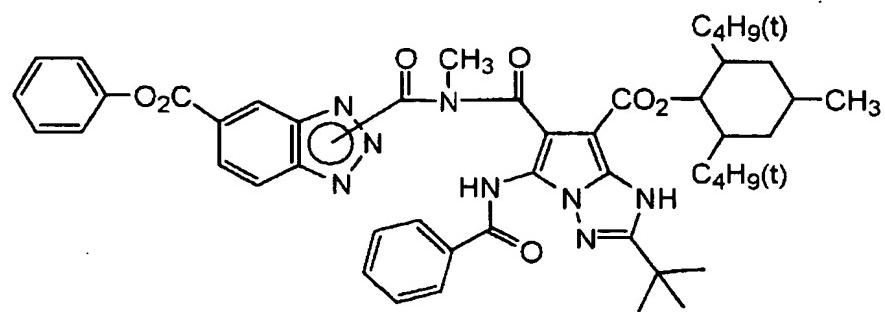
II-107



II-108



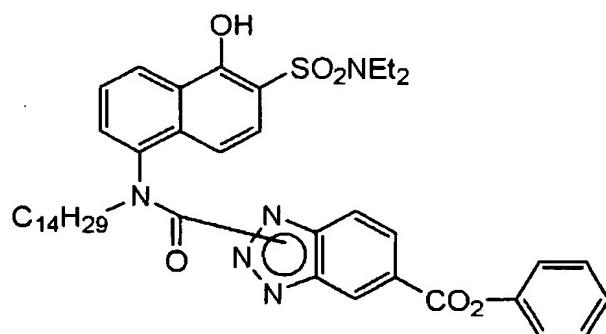
II-109



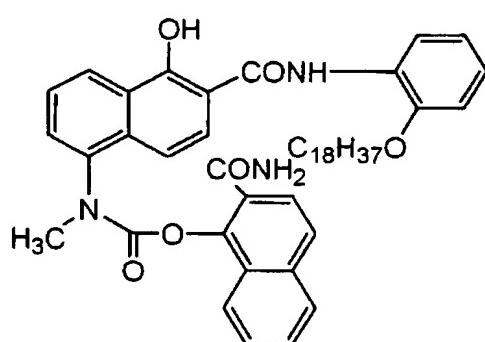
【0437】

【化90】

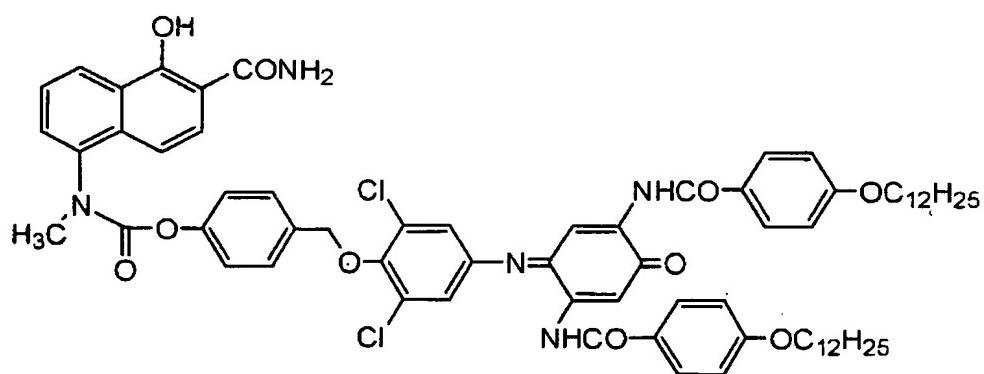
II-110



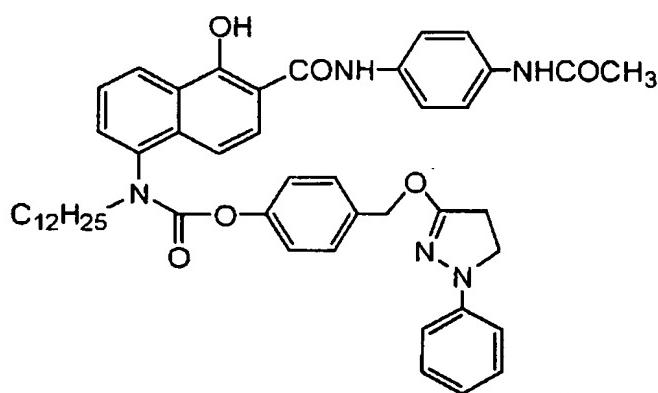
II-111



II-112



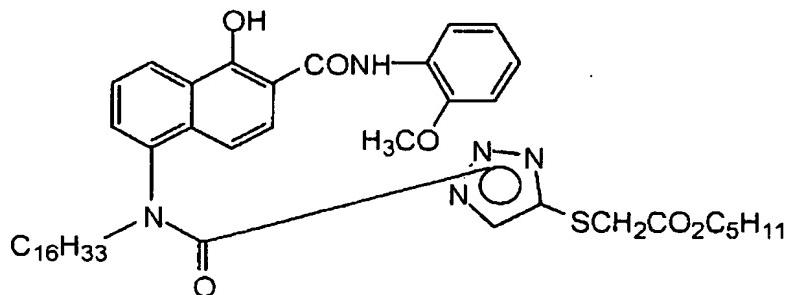
II-113



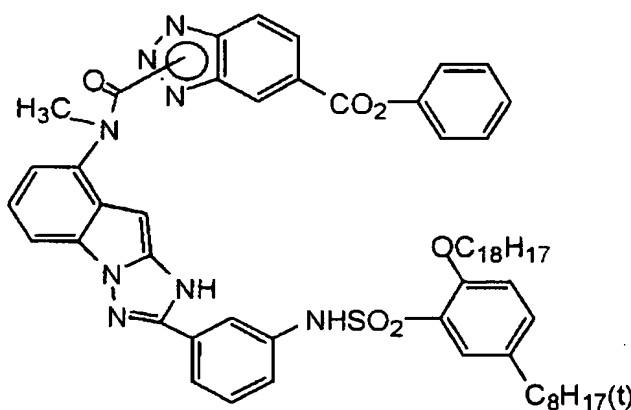
【0438】

【化91】

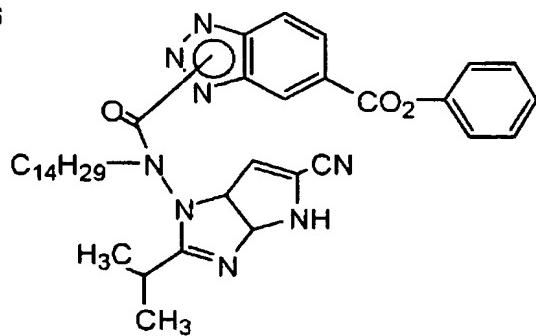
II-114



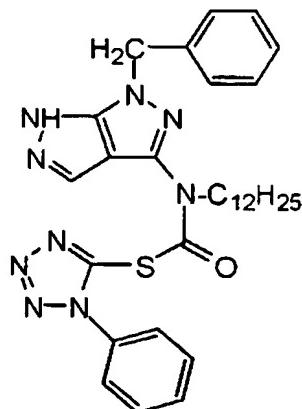
II-115



II-116



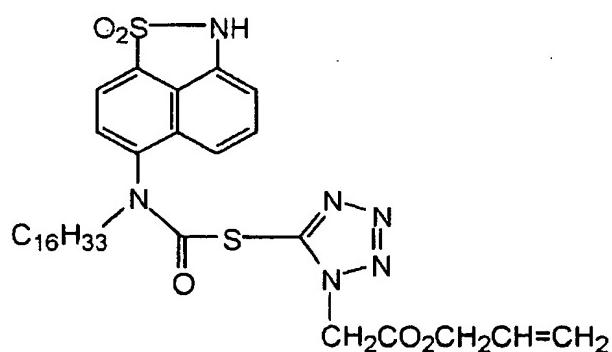
II-117



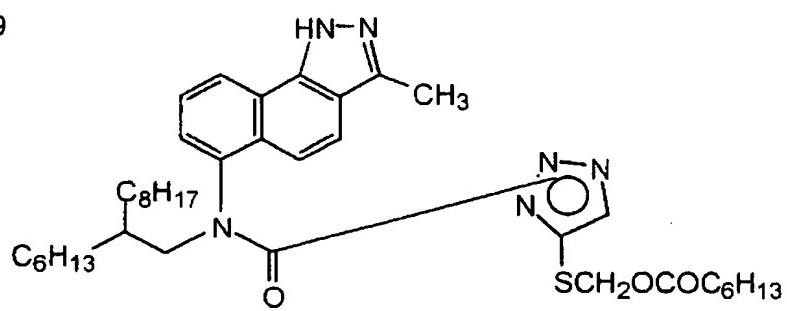
【0439】

【化92】

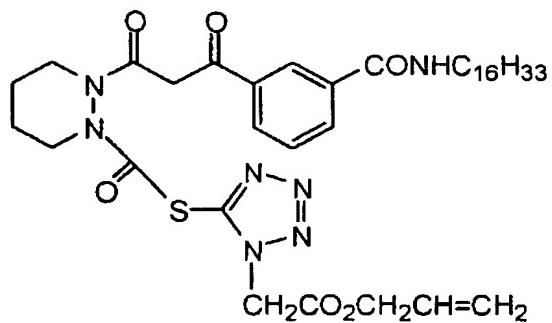
II-118



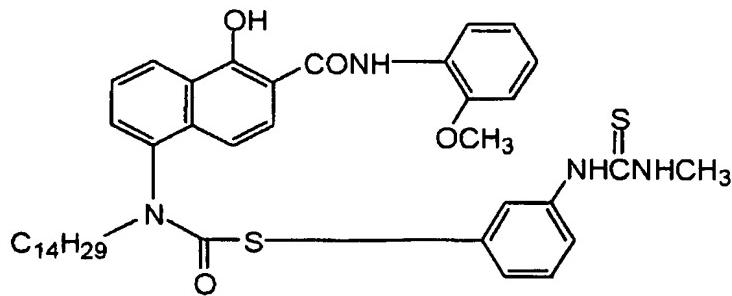
II-119



II-120



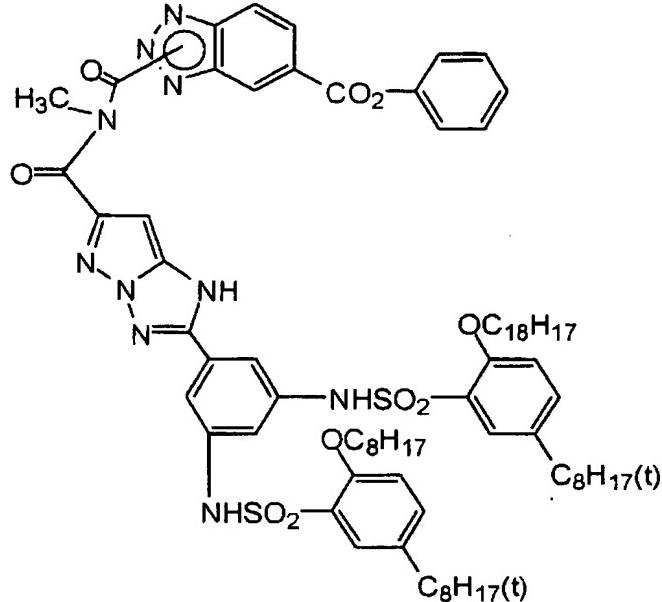
II-121



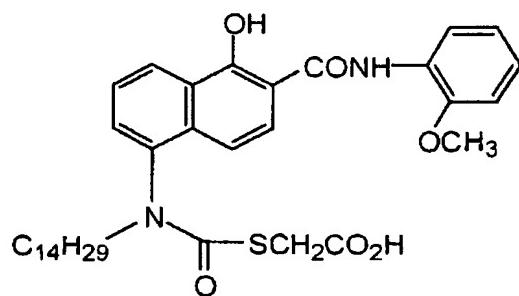
【0440】

【化93】

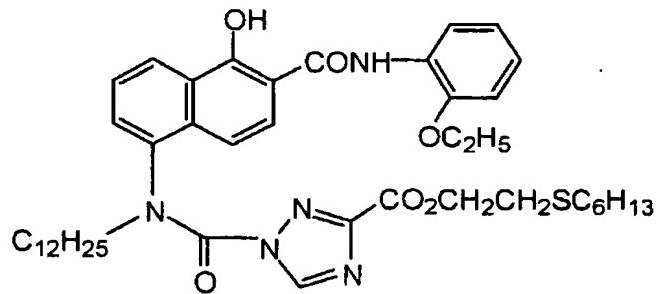
II-122



II-123



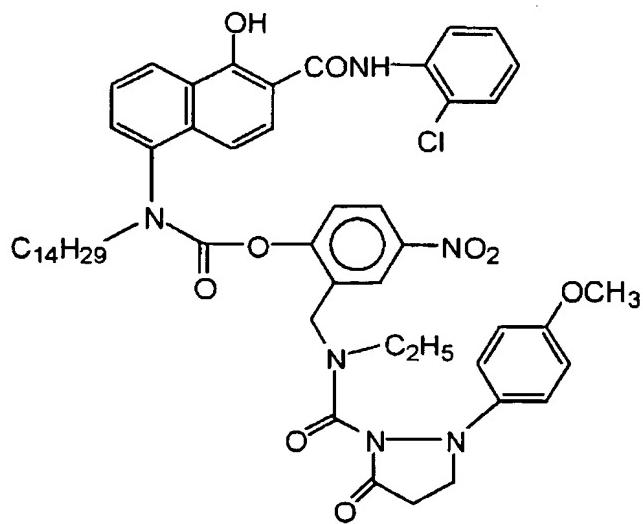
II-124



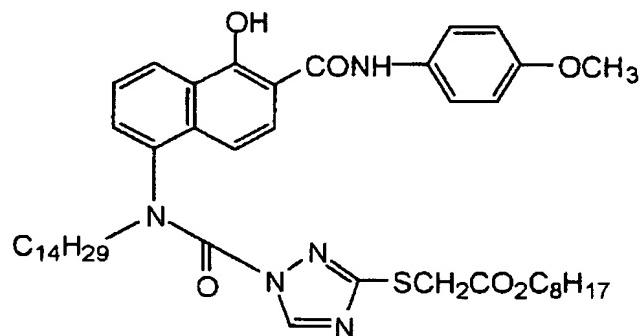
【0441】

【化94】

II-125



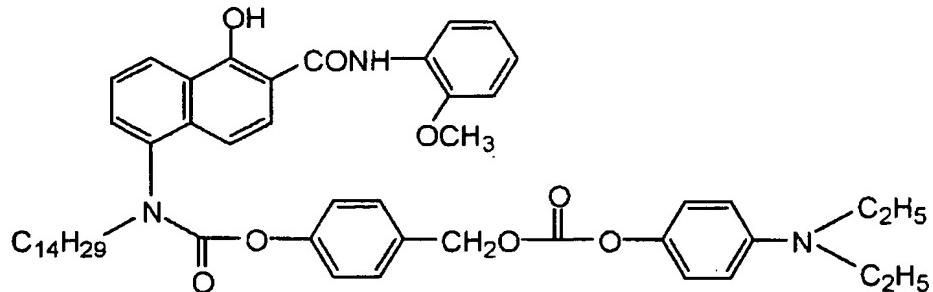
II-126



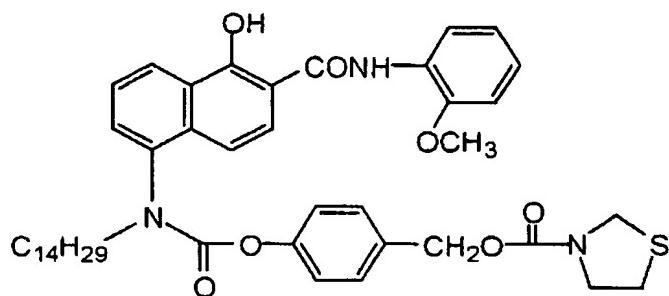
【0442】

【化95】

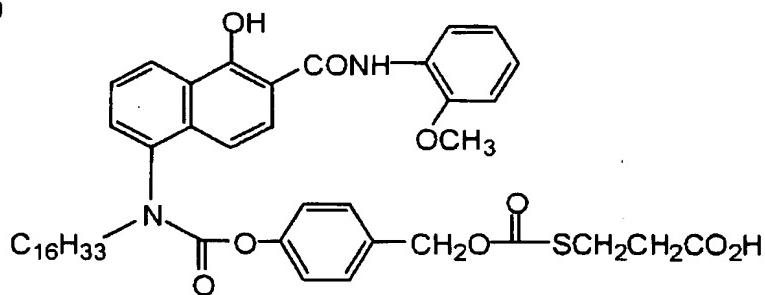
II-127



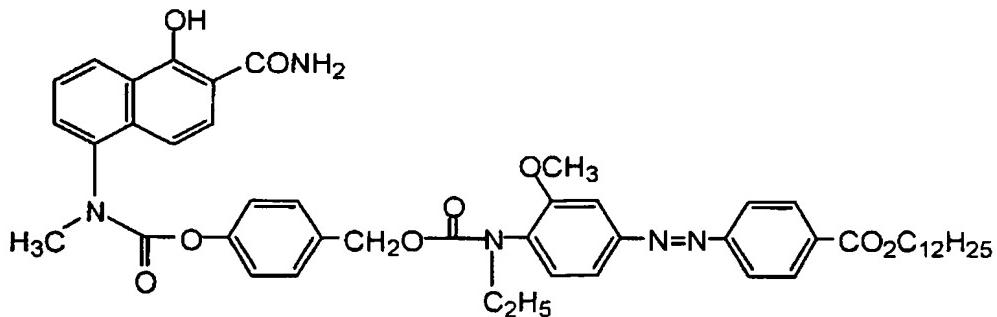
II-128



II-129



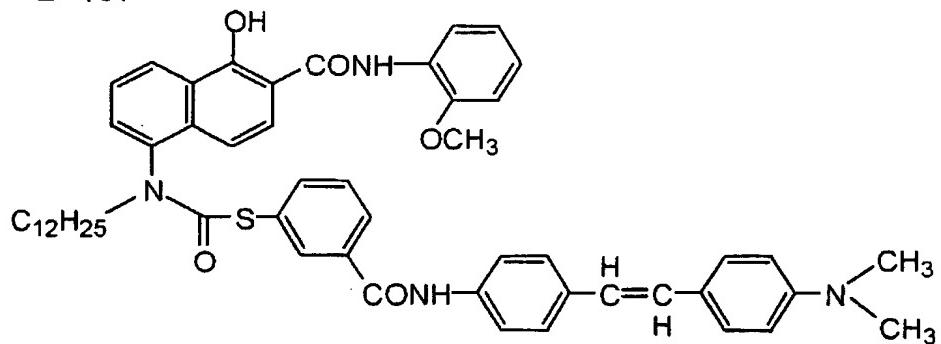
II-130



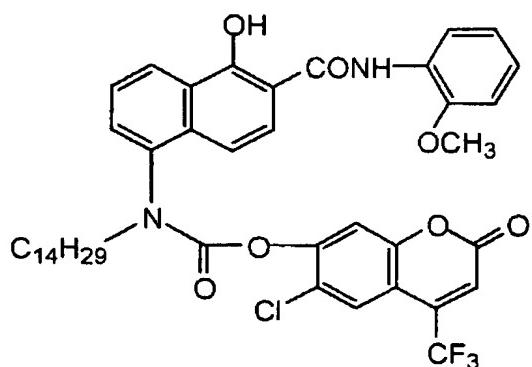
【0443】

【化96】

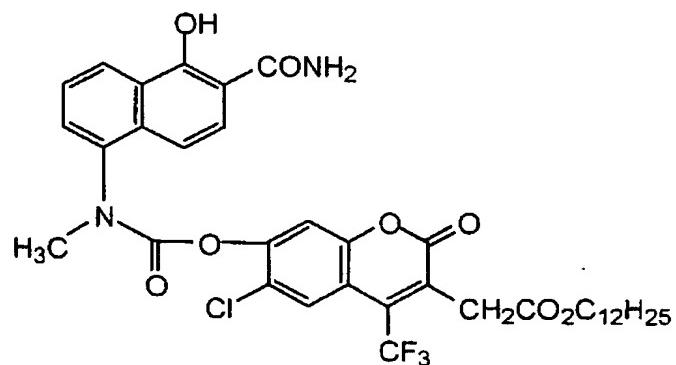
II-131



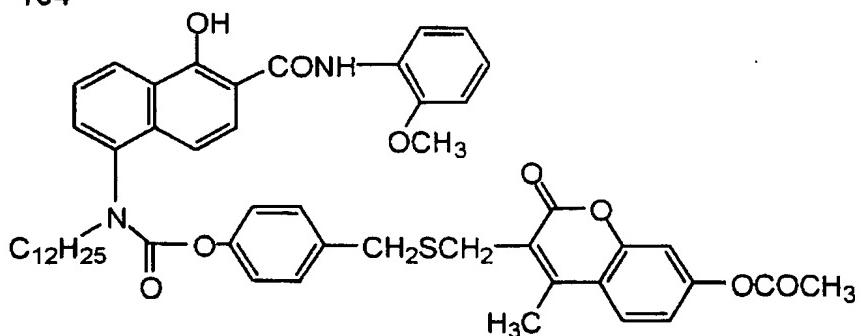
II-132



II-133



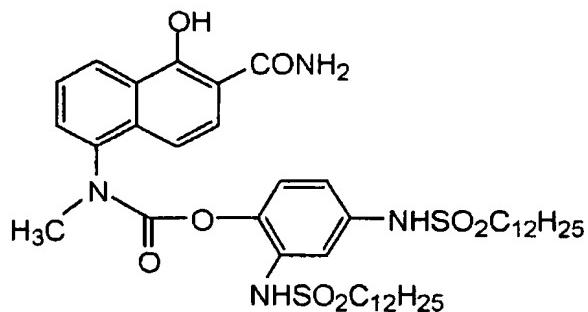
II-134



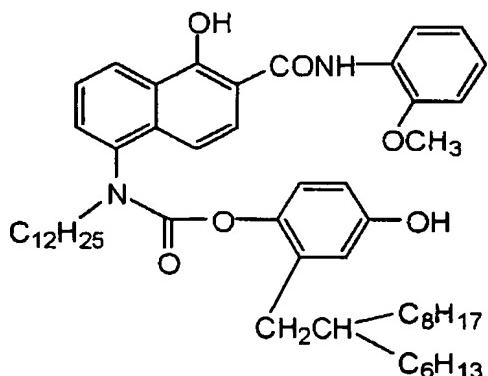
【0444】

【化97】

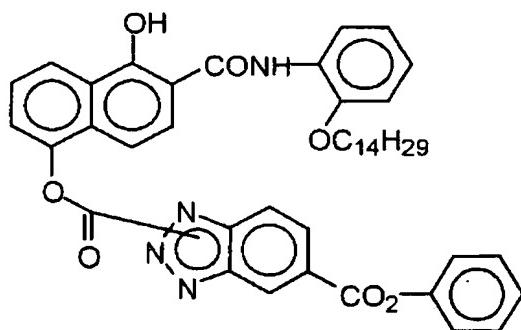
II-135



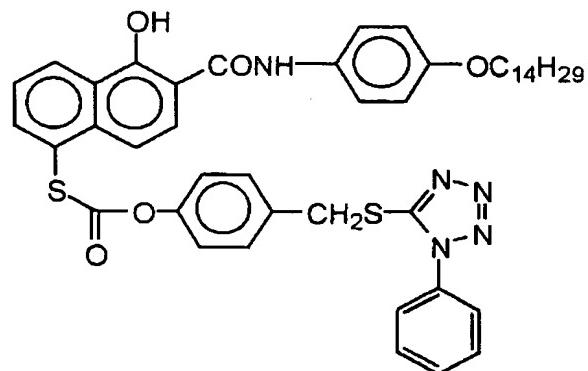
II-136



II-137



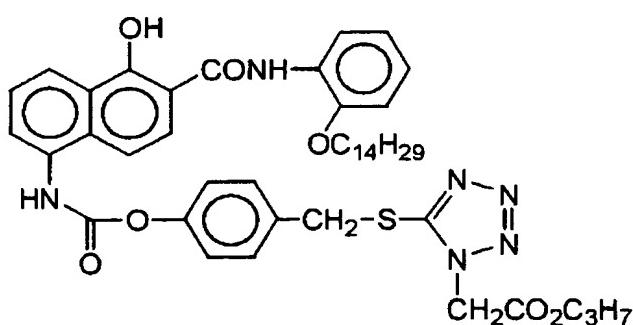
II-138



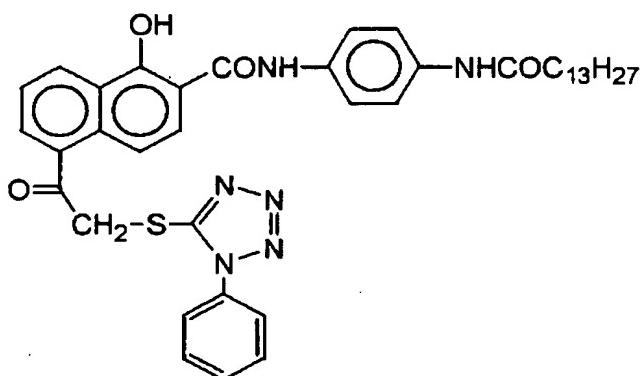
【0445】

【化98】

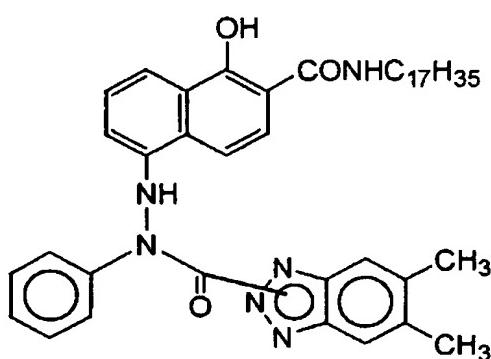
II-139



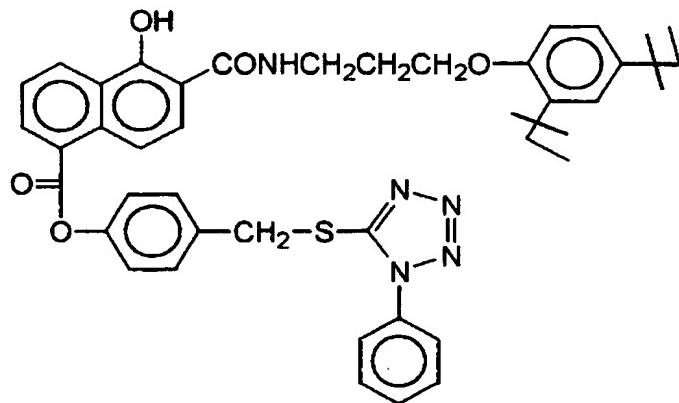
II-140



II-141



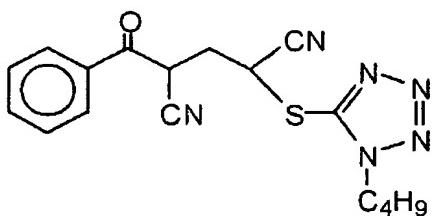
II-142



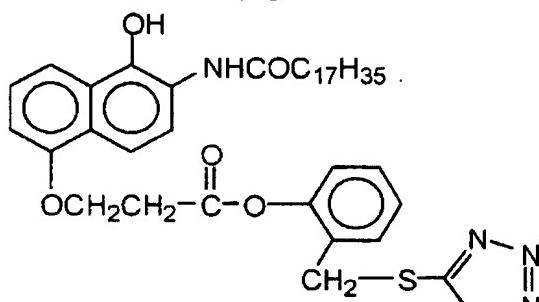
【0446】

【化99】

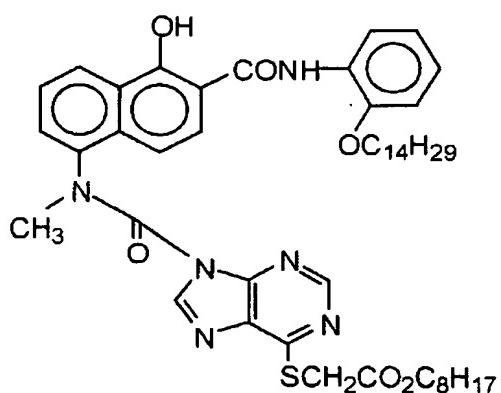
II-143



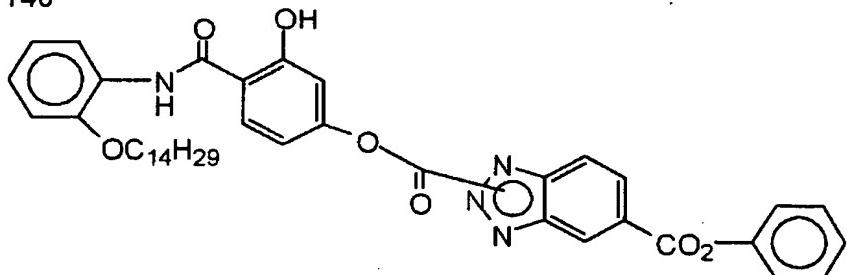
II-144



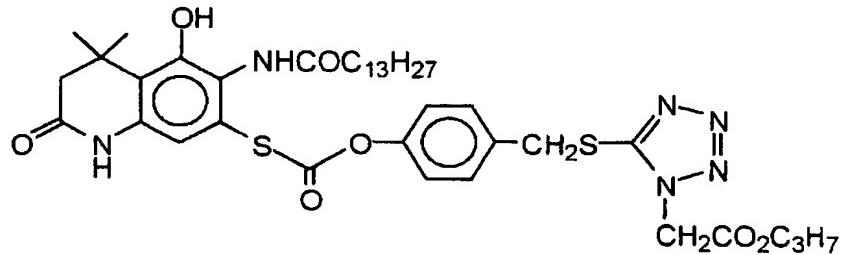
II-145



II-146



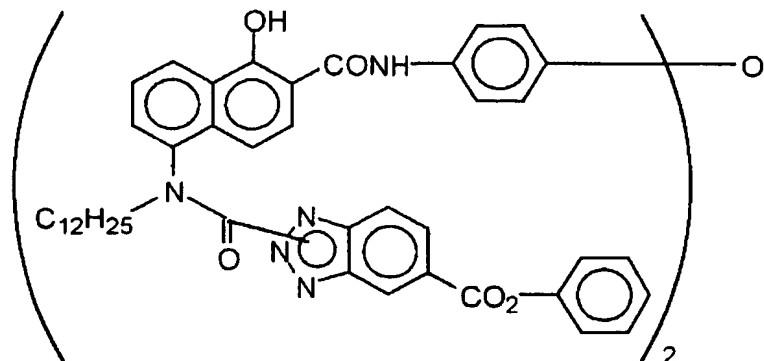
II-147



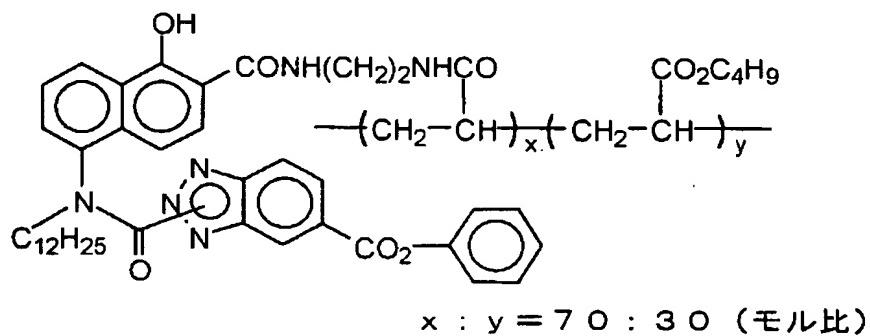
【0447】

【化100】

II-148



II-149



【0448】

一般式(II)で表される化合物の合成法は例えば特開昭58-162949、特開昭63-37350、特開平4-356042、特開平5-61160、特開平6-130594、US5234800に記載されている。

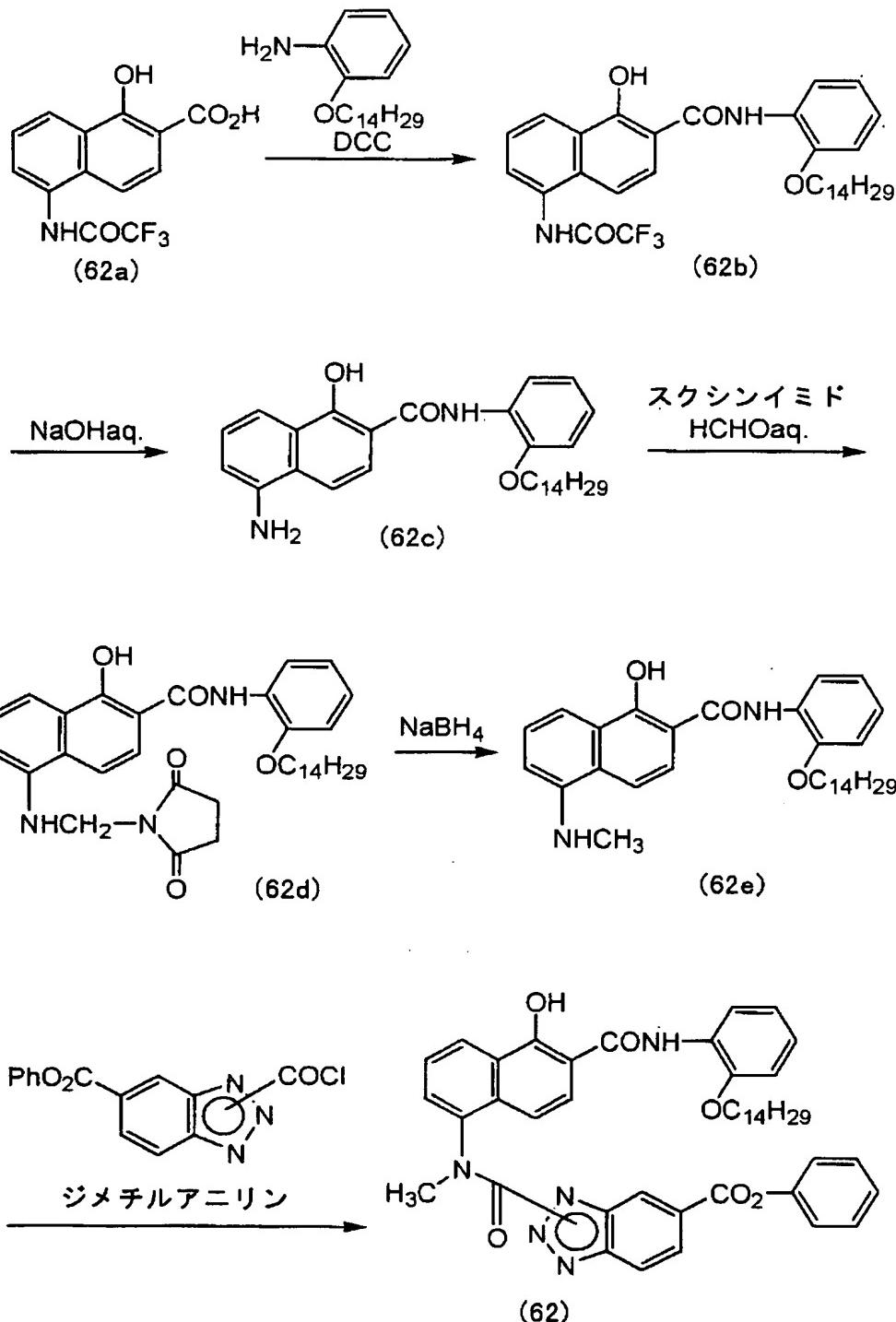
【0449】

一般式(III)で表される化合物の合成例を以下に示す。

【0450】

【化101】

化合物例(62)のカプラーの合成



【0451】

化合物62a(50g)とo-テトラデシルオキシアニリン(51.1g)のN,N-ジメチルアセ

トアミド(250ミリリットル(以下、「mL」と表記する)溶液に30℃にてジシクロヘキシリカルボジイミド(41.3g)のN,N-ジメチルアセトアミド(60mL)溶液を滴下した。反応液を50℃にて1時間攪拌した後、酢酸エチル(250mL)を加えて20℃まで冷却した。反応液を吸引ろ過後、ろ液に1N塩酸水(250mL)を加え分液した。有機層にヘキサン(100mL)を加え、析出した結晶をろ過、アセトニトリルで洗浄後、乾燥することにより化合物62b(71g)を得た。

【0452】

化合物62cの合成

化合物62b(71g)のメタノール(350mL)/テトラヒドロフラン(70mL)溶液に水酸化ナトリウム(30g)水溶液(150mL)を滴下し、窒素雰囲気下、60℃にて1時間攪拌した。反応液を20℃まで冷却後、濃塩酸を系が酸性になるまで滴下した。析出した結晶をろ過、水洗、アセトニトリルで洗浄後、乾燥することにより化合物62c(63g)を得た。

【0453】

化合物62dの合成

化合物62c(20g)、コハク酸イミド(5.25g)および37%ホルマリン水溶液4.3mLのエタノール溶液(150mL)を5時間攪拌、還流した。20℃まで冷却後、析出した結晶をろ過、乾燥することにより化合物62d(16g)を得た。

【0454】

化合物62eの合成

化合物62d(7g)のジメチルスルホキシド(70mL)溶液に60℃にて水素化ホウ素ナトリウム(1.32g)を70℃を越えない程度にゆっくり加えた後、その温度で15分攪拌した。反応液を1N塩酸水(100mL)にゆっくり加えた後、酢酸エチル(100mL)で抽出した。有機層を水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。ショートパスカラム(展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン=2/1)で原点成分を除去後、酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物62e(3.3g)を得た。

【0455】

化合物(62)の合成

炭酸ビス(トリクロロメチル)(1.98g)のジクロロメタン(80mL)溶液にフェノ

キシカルボニルベンゾトリアゾール(4.78g)およびN,N-ジメチルアニリン(2.42g)のジクロロメタン(100mL)/酢酸エチル(200mL)溶液を滴下し、20°Cで2時間攪拌した（溶液S）。

【0456】

化合物62e(2.0g)およびジメチルアニリン(0.60g)のテトラヒドロフラン(20mL)/酢酸エチル(20mL)溶液に10°Cにて上記溶液Sを120mL滴下後、20°Cにて2時間攪拌した。反応液を1N塩酸水(200mL)にゆっくり加えた後、酢酸エチル(200mL)で抽出した。有機層を水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。カラム（展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン=1/5）精製後、酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより1.3g(m.p.=138-140°C)の例示化合物（62）を得た（化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルより行った。）。

【0457】

本発明において用い得る界面活性剤は、臨界ミセル濃度が $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以下であればいかなるものでもよいが、高沸点有機溶媒の分散剤として機能するものが好ましい。本発明で使用される界面活性剤としてより好ましくは、スルホアルキルあるいはスルホアリールなどのアニオン性界面活性剤、アルキルポリエチレンオキシドなどのノニオン界面活性剤およびスルホアルキルアンモニウムなどのベタイン界面活性剤である。また、ポリマーに官能基が結合したポリマー界面活性剤も使用できる。ここで、臨界ミセル濃度とは、界面活性剤の濃度を変化させた溶液を用意し、共和科学（株）製 SURFACE TENSION ETHER A3 を用いて測定した各濃度での表面張力の値を、濃度対数を軸に取りプロットして濃度-表面張力曲線を得、この曲線の最低表面張力に到達する濃度を臨界ミセル濃度とした。臨界ミセル濃度は界面活性剤がミセルを形成する最低濃度であり、この値が低いほど界面活性能が優れている。

【0458】

本発明において界面活性剤の感材中の含有量は好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.02質量%以上である。界面活性剤の感材中の含有量は、5質量%以下であることが好ましい。

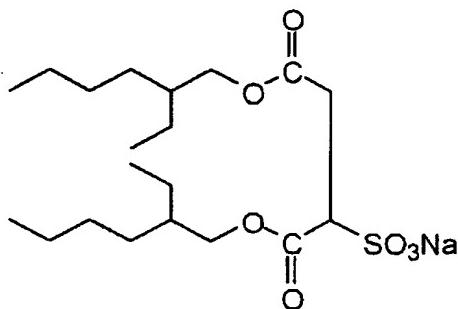
【0459】

本発明において用いられる界面活性剤の具体例だけを以下に示す。もちろん、
本発明はこれらに限定されるものではない。

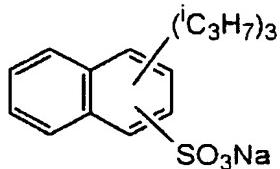
【0460】

【化102】

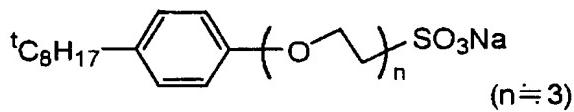
A-1

臨界ミセル濃度
(mol/L) 2.25×10^{-3}

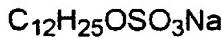
A-2

 3.65×10^{-3}

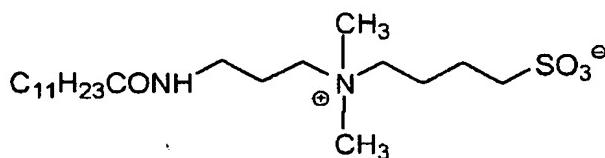
A-3

 0.16×10^{-3}

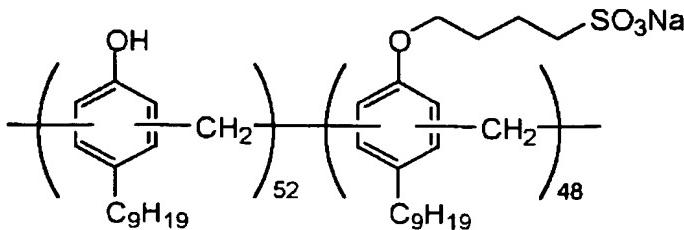
A-4

 1.73×10^{-3}

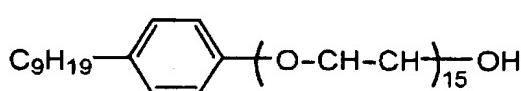
A-5

 1.19×10^{-3}

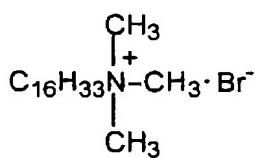
A-6

 4.46×10^{-6}

A-7

 0.12×10^{-3}

A-8

 1.0×10^{-3}

【0461】

本発明において用い得る高沸点有機溶媒としては、誘電率 7.0 以下の高沸点有機溶媒が好ましく、常圧で沸点が約 175°C 以上の高沸点有機溶媒、たとえばフタル酸エステル類、リン酸エステル類、ホスホン酸エ斯特ル類、安息香酸エス テル類、脂肪酸エステル類、アミド類、フェノール類、アルコール類、エーテル類、カルボン酸類、N, N - ジアルキルアニリン類、トリアルキルアミン類、炭化水素類、オリゴマーないしポリマー類の中から選ぶことができる。ただし、高沸点有機溶媒が、2種類以上混合して使用される場合、混合後の誘電率が 7.0 以下であれば、前記誘電率 7.0 以下の高沸点有機溶媒に該当する。

【0462】

また、これらの誘電率が 7.0 以下の高沸点有機溶媒を、誘電率が 7.0 より大きい高沸点有機溶媒と混合して用いることも可能であり、この場合も混合後の誘電率が 7.0 以下であれば、前記誘電率 7.0 以下の高沸点有機溶媒に該当する。ここで誘電率とは、安藤電気製 T R S - 10T 型誘電率測定装置を用い、変成器ブリッジ法により測定温度 25°C、測定周波数 10 kHz で測定した、真空に対する比誘電率のことである。有機溶媒の誘電率は有機溶媒分子の双極子モーメントの 2 乗に相関し、すなわち分子の極性の大きさを表す。一般に誘電率の高い分子は極性が高い。

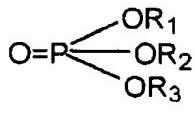
【0463】

本発明において好ましく用いられる高沸点有機溶媒は、誘電率が 7.0 以下であり、かつ下記一般式 [S-1] ~ [S-8] により表わされる高沸点有機溶媒である。

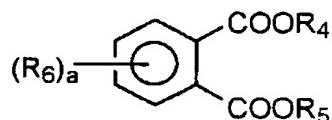
【0464】

【化103】

式[S-1]



式[S-2]



【0465】

【化104】

式[S-3]



式[S-4]



【0466】

【化105】

式[S-5]



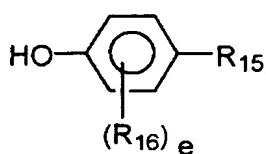
式[S-6]



【0467】

【化106】

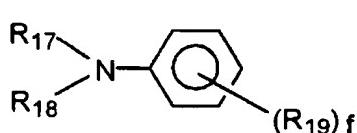
式[S-7]



【0468】

【化107】

式[S-8]



【0469】

式 [S-1] において R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立に脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基またはアリール基を表わす。式 [S-2] において R_4 および R_5 はそれぞれ独立に脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、またはアリール基を表わし、 R_6 はハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 以下同じ)、脂肪族炭化水素基、脂肪族炭化水素オキシ基、アリールオキシ基または脂肪族炭化水素オキシカルボニル基を表わし、 a は 0 ~ 3 の整数を表す。 a が複数のとき複

数のR₆は同じでも異なっていてもよい。

【0470】

式 [S-3]においてA_rはアリール基を表わし、bは1～6の整数を表し、R₇はb価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。式 [S-4]において、R₈は脂肪族炭化水素基または環状脂肪族炭化水素基を表わし、cは1～6の整数を表わし、R₉はc価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。式 [S-5]においてdは2～6の整数を表わし、R₁₀はd価の炭化水素基（ただし芳香族基を除く）を表わし、R₁₁は脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基またはアリール基を表わす。式 [S-6]においてR₁₂、R₁₃およびR₁₄はそれぞれ独立に脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基またはアリール基を表わす。R₁₂とR₁₃またはR₁₃とR₁₄は互いに結合して環を形成してもよい。

【0471】

式 [S-7]においてR₁₅は脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、脂肪族炭化水素オキシカルボニル基、脂肪族炭化水素スルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、R₁₆はハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表わし、eは0～3の整数を表わす。eが複数のとき複数のR₁₆は同じでも異なっていてもよい。

【0472】

式 [S-8]においてR₁₇およびR₁₈はそれぞれ独立に脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基またはアリール基を表わし、R₁₉はハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリールオキシ基、脂肪族炭化水素オキシ基を表わし、fは0～4の整数を表わす。fが複数のとき複数のR₁₉は同じでも異なっていてもよい。式 [S-1]～[S-8]においてR₁からR₆、R₈、R₁₁～R₁₉が脂肪族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を含む基であるとき、アルキル基は直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、

アシルオキシ基、エポキシ基等がある。

【0473】

式 [S-1] ~ [S-8]においてR₁からR₆、R₈、R₁₁~R₁₉が環状脂肪族炭化水素基または環状脂肪族炭化水素基を含む基であるとき、環状脂肪族炭化水素基は3~8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデン等がある。

【0474】

式 [S-1] ~ [S-8]においてR₁からR₆、R₈、R₁₁~R₁₉がアリール基またはアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0475】

式 [S-3]、[S-4]、[S-5]においてR₇、R₉またはR₁₀が炭化水素基であるとき炭化水素基は環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基等がある。

【0476】

式 [S-1]においてR₁、R₂およびR₃の例には、総炭素原子数（以下C数と略す）1~24（好ましくは4~18）の脂肪族炭化水素基（例えばn-ブチル、2-エチルヘキシル、3, 3, 5-トリメチルヘキシル、n-ドデシル、n-オクタデシル、ベンジル、オレオイル、2-クロロエチル、2, 3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル）、C数5~24（好ましくは6~18）の環状脂肪族炭化水素基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、4-t-ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）またはC数6~24（好ましくは6~18）のアリール基（例えばフェニル、クレジル、p-ノニルフェニル、キクシル、クメニル、p-メトキシフェニル、p-メトキシ

カルボニルフェニル）が含まれる。

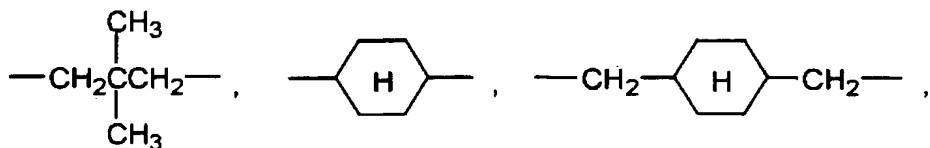
【0477】

式 [S-2]においてR₄およびR₅の例にはC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族炭化水素基（例えば前記R₁について挙げた脂肪族炭化水素基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1,1-ジエチルプロピル基、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1,5-ジメチルヘキシル）、C数5～24（好ましくは6～18）の環状脂肪族炭化水素基（例えば前記R₁について挙げた環状脂肪族炭化水素基、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル）またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R₁について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル、4-t-オクチルフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル、2,4-ジ-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-ペンチルフェニル）が含まれ、R₆の例にはハロゲン原子（好ましくはC1）、C数1～18の脂肪族炭化水素基（例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、n-ドデシル）、C数1～18の脂肪族炭化水素オキシ基（例えばメトキシ、n-ブトキシ、n-オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ベンジルオキシ）、C数6～18のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ4-t-ブチルフェノキシ）またはC数2～19の、脂肪族炭化水素オキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル）が含まれ、aは0～3（好ましくは0または1）である。

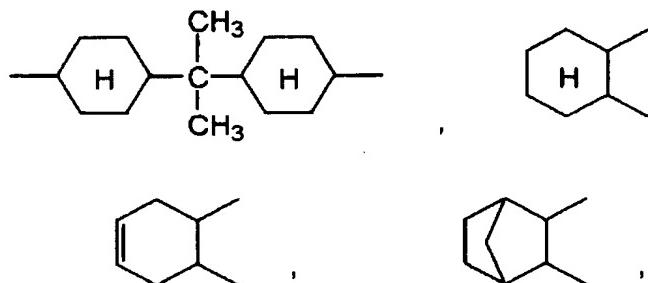
【0478】

式 [S-3]においてA_rの例にはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル）が含まれ、bは1～6（好ましくは1～3）の整数であり、R₇の例にはb値のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基〔例えば前記R₄について挙げた脂肪族炭化水素基、環状脂肪族炭化水素基、アリール基、-(CH₂)₂-、

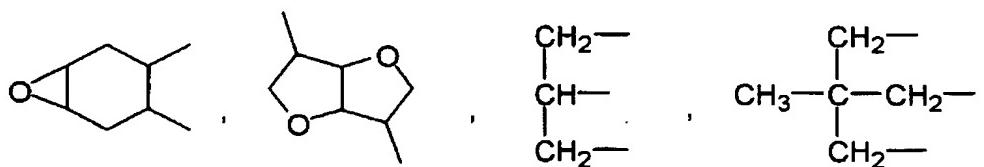
【化108】



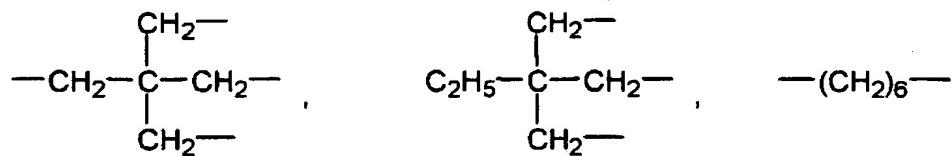
【化109】



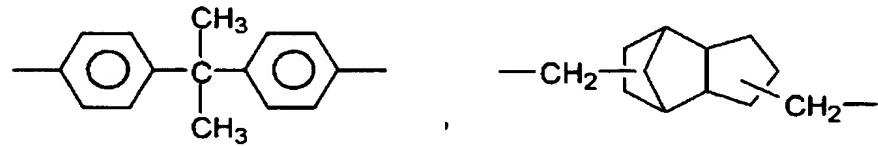
【化 1 1 0】



【化 1 1 1】

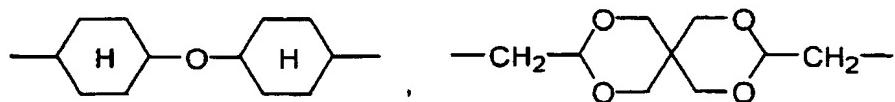


【化112】



]、またはb価の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\text{H}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、

【化113】



] が含まれる。

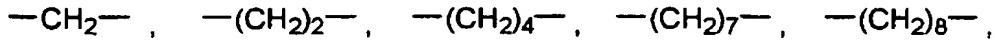
【0479】

式 [S-4]において、R₈の例にはC数1～24（好ましくは1～17）の脂肪族炭化水素基（例えばメチル、n-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペントデシル、8, 9-エポキシヘプタデシル）またはC数3から24（好ましくは6～18）の環状脂肪族炭化水素基（例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）が含まれ、cは1～6（好ましくは1～3）の整数であり、R₉の例にはc値のC数2～24（好ましくは2～18）の炭化水素基またはc値の炭素原子数4～24（好ましくは4～18）のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基（例えば前記R₇について挙げた基）が含まれる。

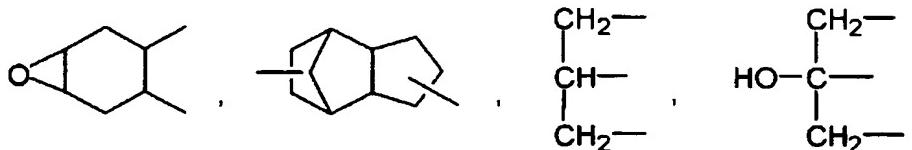
【0480】

式 [S-5]においてdは2～6（好ましくは2または3）であり、R₁₀の例にはd値の炭化水素基〔例えば、

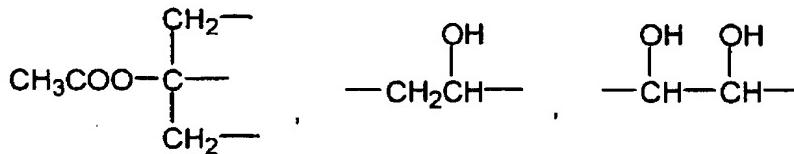
【化114】



【化115】



【化116】



] が含まれ、R₁₁の例にはC数1～24（好ましくは4～18）の脂肪族炭化水素基、C数5～24（好ましくは6～18）の環状脂肪族炭化水素基またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R₄について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基）が含まれる。

【0481】

式[S-6]においてR₁₂の例にはC数1～24（好ましくは3～20）の脂肪族炭化水素基〔例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2,4-ジ-t-ペンチルフェノキシメチル、4-t-オクチルフェノキシメチル、3-(2,4-ジ-t-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2,4-ジ-t-ブチルフェノキシ)プロピル〕、C数5～24（好ましくは6～18）の環状脂肪族炭化水素基（例えばシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル）またはC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記A_rについて挙げたアリール基）が含まれ、R₁₃およびR₁₄の例にはC数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族炭化水素基（例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル）、C数5～18（好ましくは6～15）の環状脂肪族炭化水素基（例えばシクロペンチル、シクロプロピル）またはC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル、1-ナフチル、p-トトリル）が含まれる。R₁₃とR₁₄とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R₁₂とR₁₃とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。

【0482】

式[S-7]においてR₁₅の例にはC数1～24（好ましくは1～18）の脂肪族炭化水素基（例えばメチル、イソプロピル、t-ブチル、t-ペンチル、t

—ヘキシル、t-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、t-ペンタデシル)、C数3～18(好ましくは5から12)の環状脂肪族炭化水素基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2～24(好ましくは5から17)の脂肪族炭化水素オキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル)、C数1～24(好ましくは1～18)の脂肪族炭化水素スルホニル基(例えばメチルスルホニル、n-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル、)、C数6～30(好ましくは6～24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)またはシアノ基が含まれ、R₁₆はハロゲン原子(好ましくはC1)、C数1～24(好ましくは1～18)の脂肪族炭化水素基(例えば前記R₁₅について挙げた脂肪族炭化水素基)、C数3～18(好ましくは5から17)の環状脂肪族炭化水素基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、C数6～32(好ましくは6～24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)、C数1～24(好ましくは1～18)の脂肪族炭化水素オキシ基(例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ)またはC数6～32(好ましくは6～24)のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-t-ブチルフェノキシ、p-t-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシフェノキシ)が含まれ、eは0～3(好ましくは1または2)の整数である。

【0483】

式[S-8]においてR₁₇およびR₁₈は前記R₁₃およびR₁₄と同じであり、R₁₉は前記R₁₆と同じである。fは0～4(好ましくは0～2)の整数である。

【0484】

一般式[S-1]～[S-8]で表わされる高沸点有機溶媒のうち、一般式[S-1](R₁、R₂、R₃はアルキル基が好ましい)、[S-2]、[S-3](bは1が好ましい)、[S-4]、[S-5]および[S-7]で表わされる

高沸点有機溶媒が特に好ましく、一般式 [S-1]、[S-2]、[S-4] および [S-5] で表わされる高沸点有機溶媒が最も好ましい。以下に本発明において用いられる高沸点有機溶媒の具体例を示す。

【0485】

【化117】

誘電率

S-1	$O=P(OC_6H_{13})_3$	5.86
-----	---------------------	------

【0486】

【化118】

S-2	$O=P(OCH_2CHC_4H_9)_3$	4.80
-----	------------------------	------

【0487】

【化119】

S-3	$O=P(OCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2)_3$	4.46
-----	---	------

【0488】

【化120】

S-4	$O=P(OC_{12}H_{25})_3$	3.87
-----	------------------------	------

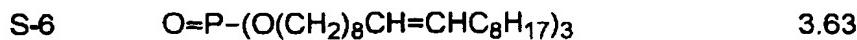
【0489】

【化121】

S-5	$O=P(OC_{16}H_{33})_3$	3.45
-----	------------------------	------

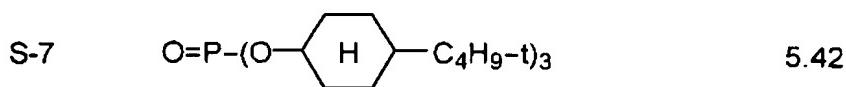
【0490】

【化122】



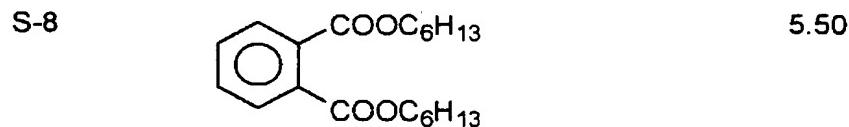
【0491】

【化123】



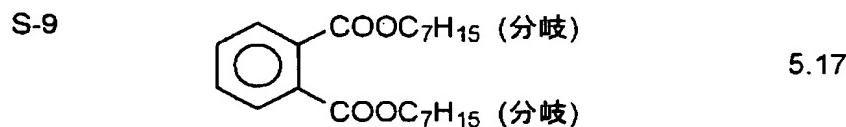
【0492】

【化124】



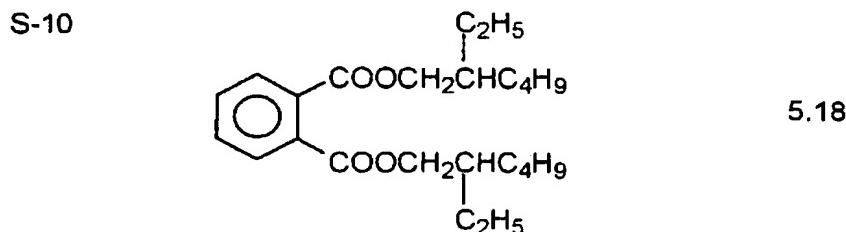
【0493】

【化125】



【0494】

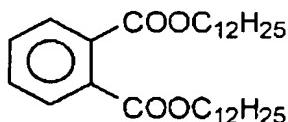
【化126】



【0495】

【化127】

S-11

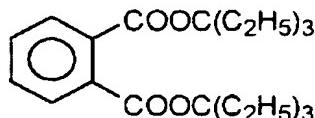


4.17

【0496】

【化128】

S-12

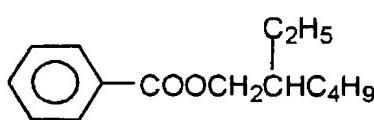


5.64

【0497】

【化129】

S-13

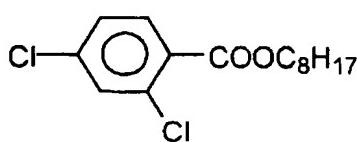


4.49

【0498】

【化130】

S-14

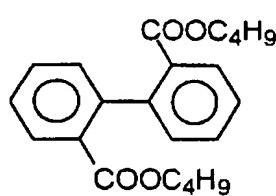


5.18

【0499】

【化131】

S-15



5.28

【0500】

【化132】

S-16

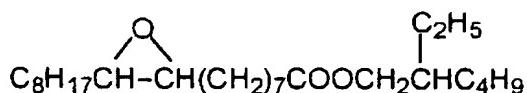
 $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$

3.06

【0501】

【化133】

S-17

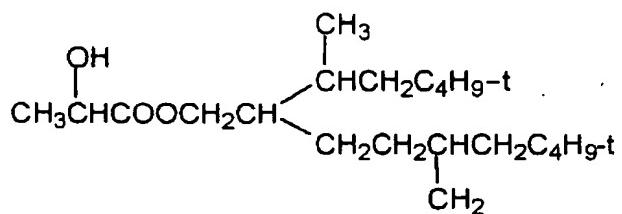


4.54

【0502】

【化134】

S-18



4.48

【0503】

【化135】

S-19

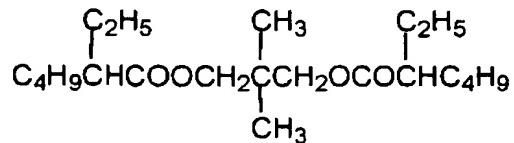


4.26

【0504】

【化136】

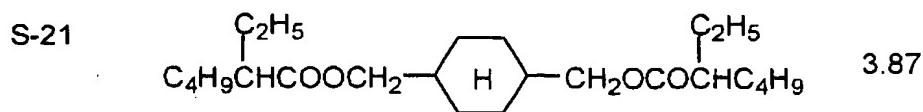
S-20



3.54

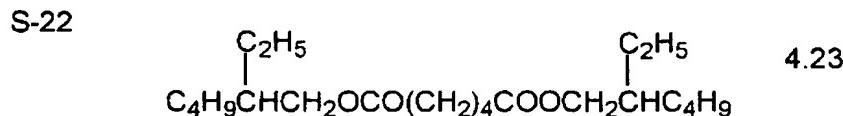
【0505】

【化137】



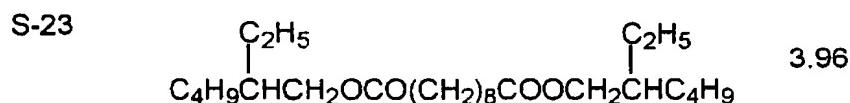
【0506】

【化138】



【0507】

【化139】



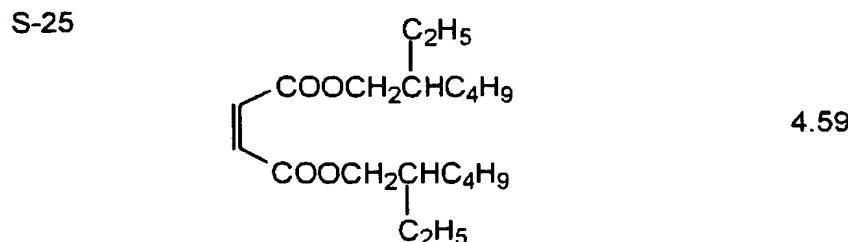
【0508】

【化140】



【0509】

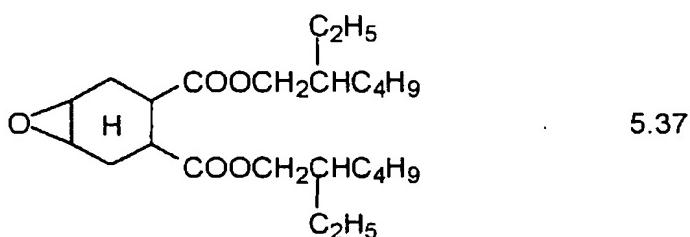
【化141】



【0510】

【化142】

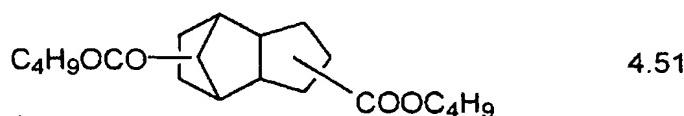
S-26



【0511】

【化143】

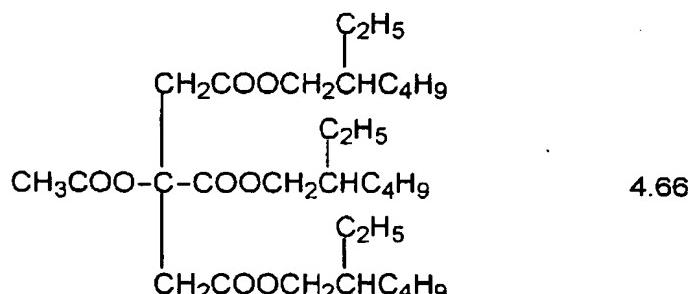
S-27



【0512】

【化144】

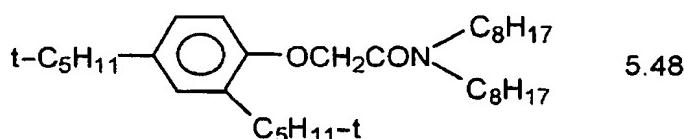
S-28



【0513】

【化145】

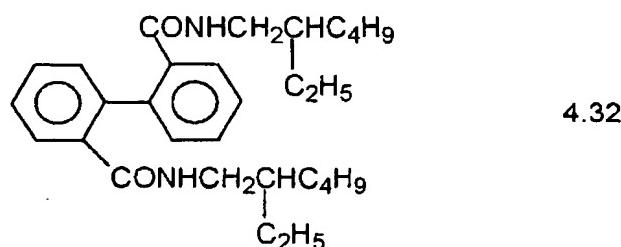
S-29



【0514】

【化146】

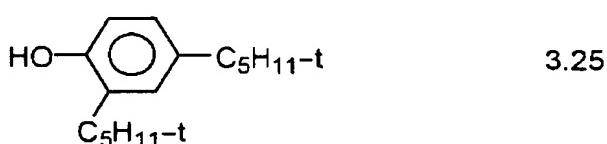
S-30



【0515】

【化147】

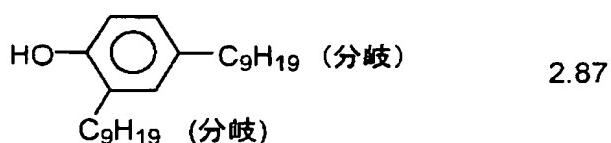
S-31



【0516】

【化148】

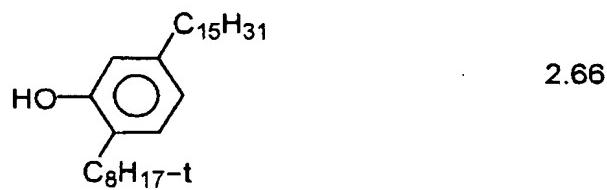
S-32



【0517】

【化149】

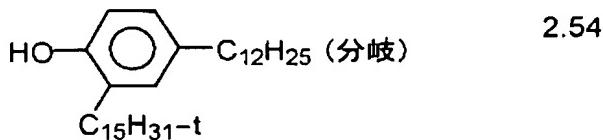
S-33



【0518】

【化150】

S-34

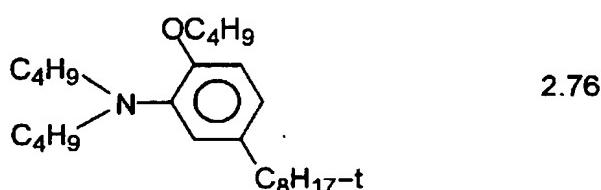


2.54

【0519】

【化151】

S-35

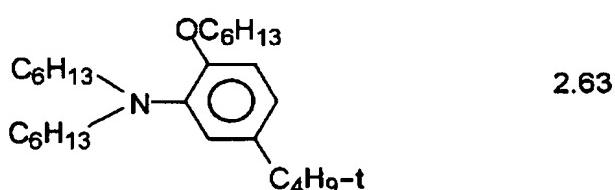


2.76

【0520】

【化152】

S-36

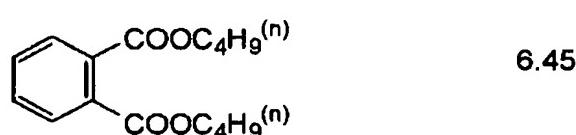


2.63

【0521】

【化153】

S-37



6.45

【0522】

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、2種以上の混合 [例えばジ(2-エチルヘキシル)フタレートとトリオクチルホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケートとトリイソノニルホスフェート、ジブチルフタレートとジ(

2-エチルヘキシル) アジペート] で使用してもよい。ここで2種以上の高沸点有機溶媒を混合して用いる場合、混合後の前記誘電率が7.0以下であることが好ましい。

【0523】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例および／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,929号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、欧州特許第276、319A号、同第286、253A号、同第289、820A号、同第309、158A号、同第309、159A号、同第309、160A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-106228号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号に記載されている。

【0524】

本発明において、高沸点有機溶媒は乳化物（微小分散物）として含有されるこ

とが好ましい。乳化物の平均粒径は、好ましくは50μm以下、さらに好ましくは10μm以下、特に好ましくは2μm以下、最も好ましくは0.5μm以下である。乳化物の調製に際しては、機械的な攪拌のみで分散させることもできるが、界面活性剤を使用することも好ましい。また乳化物にゼラチンなどの高分子を添加して調製することも好ましい。

【0525】

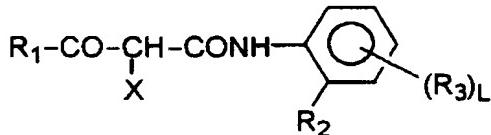
高沸点有機溶媒の乳剤中の含有量は質量%（乳剤100g中に含まれる有機溶媒質量）で好ましくは0.05%～10%であるが、より好ましくは0.1%～10%であり、更に好ましくは0.2%～10%である。

【0526】

本発明において用い得る、現像主薬酸化体と反応性の化合物は下記式1で表されるイエロー色素形成カプラーである。

【0527】

【化154】



【0528】

式中、R₁は3級アルキル基またはアリール基を、R₂は水素原子、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I、以下、式1の説明において同じ)、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキル基またはジアルキルアミノ基を、R₃はベンゼン環上に置換可能な基を、Xは水素原子または芳香族第1級アミン現像薬の酸化体とのカップリング反応により離脱可能な、窒素原子でカップリング活性位に結合する複素環を、Lは0～4の整数をそれぞれ表わし、ここで、Lが複数のとき、複数のR₃は同じでも異なっていてもよい。

【0529】

ここで、R₃の例としてハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、

アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、複素環基、シアノ基、アシリル基、アシリルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基がある。R₁が3級アルキル基である場合、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの環状構造を含んでいてもよい。

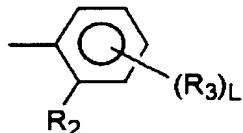
【0530】

式1において、好ましくはR₁はt-ブチル基、1-メチルシクロプロピル基、フェニル基またはハロゲン原子、アルキル基もしくはアルコキシ基で置換されたフェニル基であり、R₂はハロゲン原子、アルコキシ基またはフェノキシ基であり、R₃はハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基またはスルファモイル基であり、Xは窒素原子でカップリング活性位に結合する5～7員環のさらにN、S、O、Pを含んでもよい複素環基であり、Lは0～2の整数である。

【0531】

式1で示されるカプラーは置換基R₁、Xまたは、

【化155】



【0532】

において2価もしくは2価以上の基を介して結合する2量体ないしそれ以上の多量体、単独重合体または非発色性重合単位を含む共重合体であってもよい。

【0533】

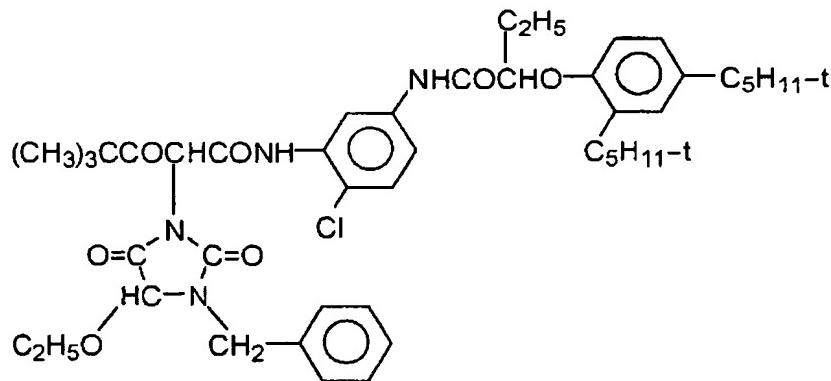
以下に式1で表わされるカプラーの具体例を示す。

【0534】

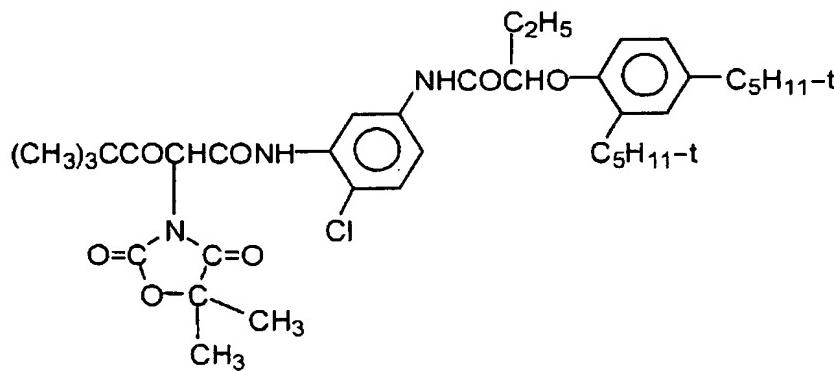
【化156】

(化合物例)

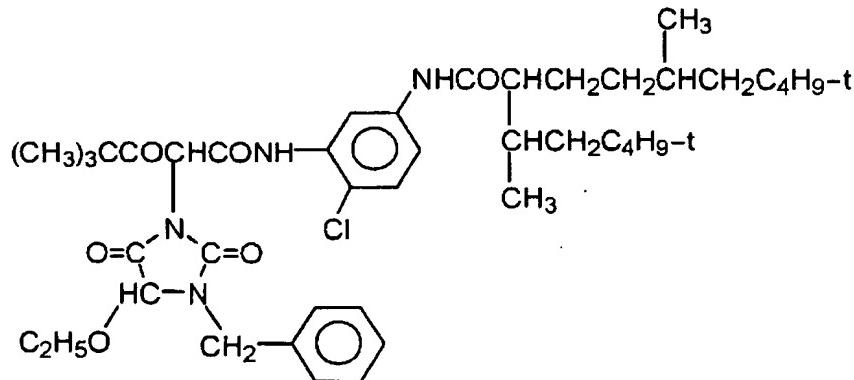
E-1



E-2



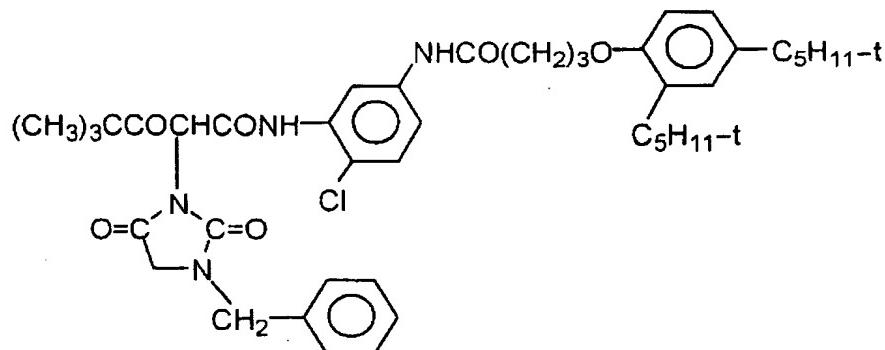
E-3



【0535】

【化157】

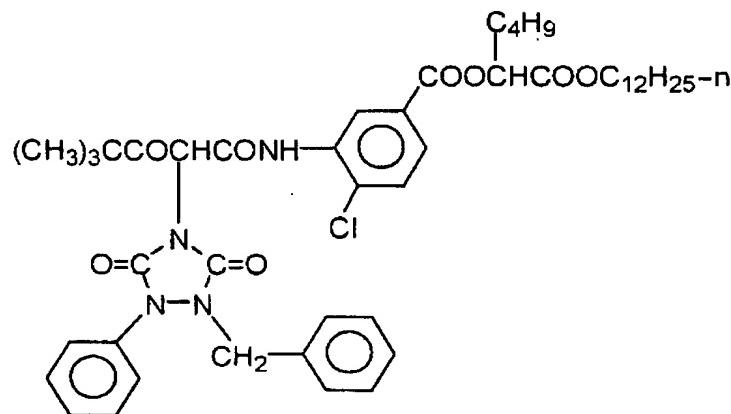
E-4



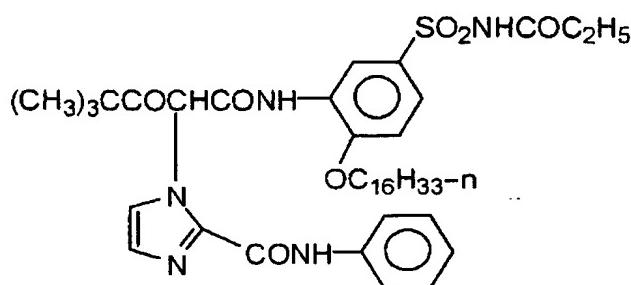
【0536】

【化158】

E-5



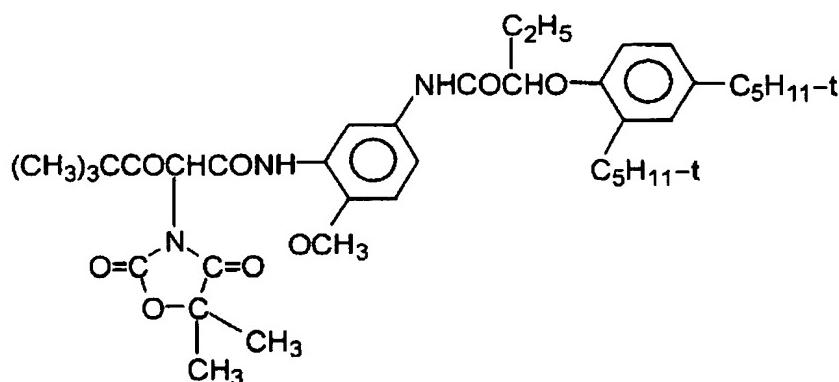
E-6



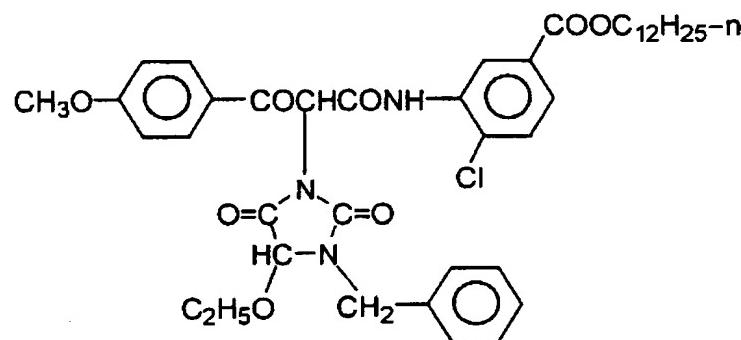
【0537】

【化159】

E-7



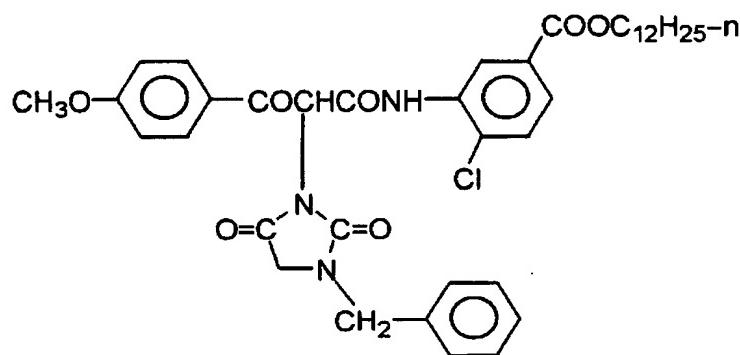
E-8



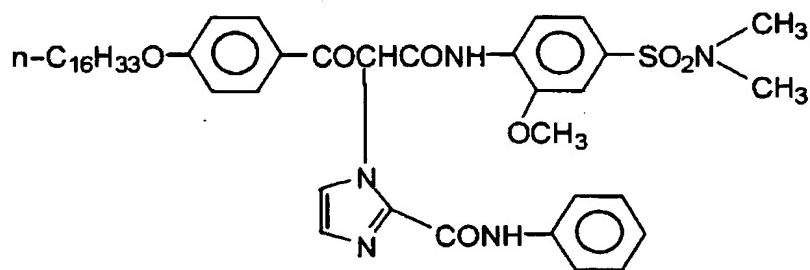
【0538】

【化160】

E-9



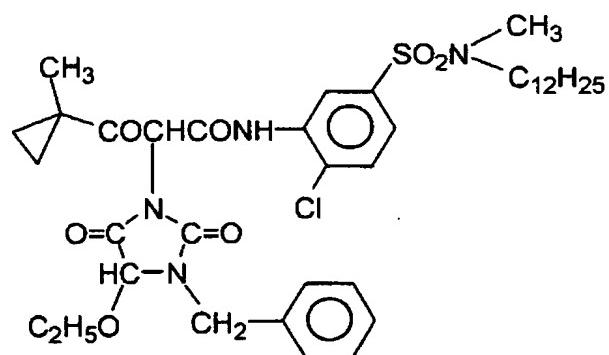
E-10



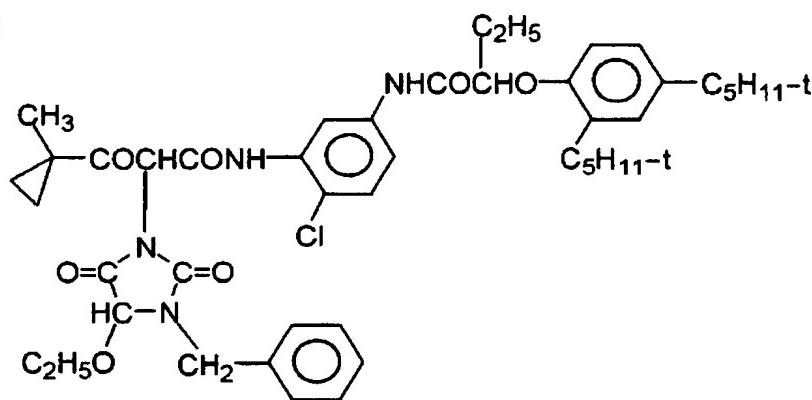
【0539】

【化161】

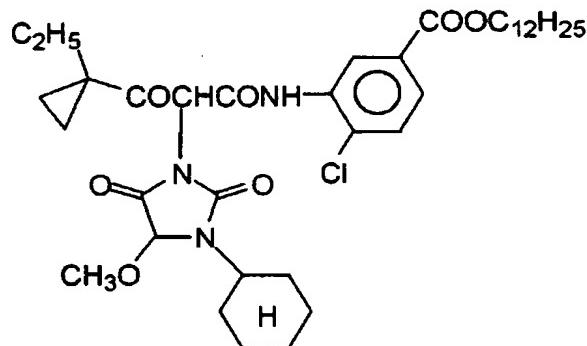
E-11



E-12



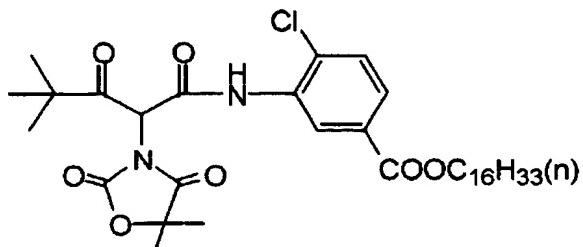
E-13



【0540】

【化162】

E-14



【0541】

本発明において用いられるイエローカプラーの前記以外の化合物例及び／またはこれらイエローカプラーの合成方法は例えば米国特許第3, 227, 554号、同第3, 408, 194号、同第3, 894, 875号、同第3, 933, 501号、同第3, 973, 968号、同第4, 022, 620号、同第4, 057, 432号、同第4, 115, 121号、同第4, 203, 768号、同第4, 248, 961号、同第4, 266, 019号、同第4, 314, 023号、同第4, 327, 175号、同第4, 401, 752号、同第4, 404, 274号、同第4, 420, 556号、同第4, 711, 837号、同第4, 729, 944号、欧州特許第30, 747A号、同第284, 081A号、同第296, 793A号、同第313, 308A号、西独特許第3, 107, 173C号、特開昭58-42044号、同59-174839号、同62-276547号、同63-123047号等に記載されている。

【0542】

一般式(IV)、一般式(V)について詳細に説明する。一般式(IV)中、QはN又はP原子を表す。R1、R2、R3、R4は各々、好ましくは、炭素数1～20の置換あるいは無置換のアルキル（例えば、メチル、ブチル、ヘキシル、ドデシル、ヒドロキシエチル及びトリメチルアンモニオエチル、並びにベンジル、フェネチル及びp-クロロベンジルのような炭素数7～20のアリール置換アルキル）、好ましくは、炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール（例えば、フェニル、p-クロロフェニル）、置換あるいは無置換の複素環（例えば、チエニル、フリル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル）を表すが、R1、R2、R3、R4はこの

内の二つが連結して飽和環（例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環）を形成してもよく、あるいはR1、R2、R3、R4はこの内の三つが共同で不飽和環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環）を形成してもよい。R1、R2、R3、R4の置換アルキルの例として4級アンモニウム塩、4級ピリジニウム塩、4級ホスホニウム塩を置換基として有してもよい。

【0543】

Xはアニオン基を表すが、分子内塩の場合はXは存在しない。Xの例として、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、オギザラートを表す。

【0544】

一般式(V)中、R5、R6、R7は各々、好ましくは、炭素数1～20の置換あるいは無置換のアルキル（例えば、メチル、ブチル、ヘキシル、ドデシル及びヒドロキシエチル、並びにベンジル、フェネチル及びp-クロロベンジルのような炭素数7～20のアリール置換アルキル）、炭素数6～20の置換あるいは無置換のアリール（例えば、フェニル、p-クロロフェニル）、置換あるいは無置換の複素環（例えば、チエニル、フリル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル）を表すが、R5、R6、R7はこの内の二つが連結して飽和環（例えば、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環）を形成してもよく、あるいはR5、R6、R7は三つが共同で不飽和環（例えば、ピリジン環、イミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環）を形成してもよい。

【0545】

R8はアルキレン、アリーレン、-O-、-S-、-CO₂-を単独又は組み合わせて構成されるものを表す。ただし、-O-、-S-、-CO₂-はそれぞれアルキレンあるいはアリーレンと隣接して連結する。アルキレンの置換基としてヒドロキシ基などの置換基が置換してもよい。アルキレン基の炭素数は、1～10が好ましく、例えば、トリメチレン、ペンタメチレン、ヘプタメチレン、ノナメチレン、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-、-(CH₂CH₂O)₂-CH₂CH₂-、-(CH₂CH₂O)₃-CH₂CH₂-、-(CH₂CH₂S)₃-CH₂CH₂-

、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2CH_2-$ を挙げることができる。

R9、R10、R11はR5、R6、R7と同義である。

【0546】

本発明の一般式(IV)の化合物として、好ましくは、一般式(V)の化合物である。

本発明の一般式(IV)、一般式(V)で表される化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。

【0547】

本発明の一般式(IV)、一般式(V)で表わされる化合物の添加時期は増感色素の添加時期の前後を問わず、それぞれ好ましい添加量は増感色素の1モル%～50モル%、更に好ましくは2モル%～25モル%の割合でハロゲン化銀乳剤中に含有する。本発明において用いる一般式(IV)、一般式(V)で表される化合物の添加量が多くなりすぎると乳剤粒子に吸着できる増感色素量が少なくなる場合があり、上記の添加量が好ましい。

【0548】

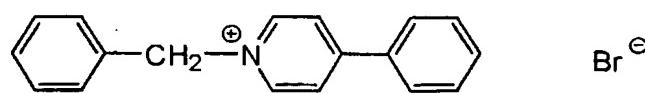
本発明の一般式(IV)、一般式(V)で表される化合物は、Quart. Rev., 16, 163(1962)に記載の合成法と同様の方法により容易に合成することができる。

本発明に用いられる一般式(IV)、一般式(V)で表わされる化合物の代表例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

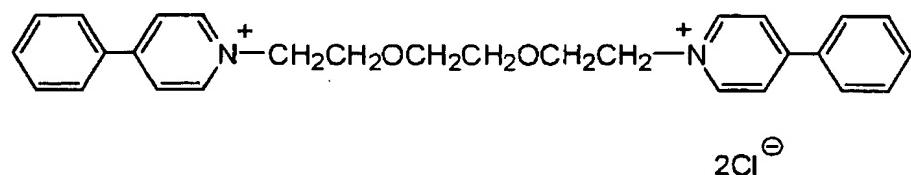
【0549】

【化163】

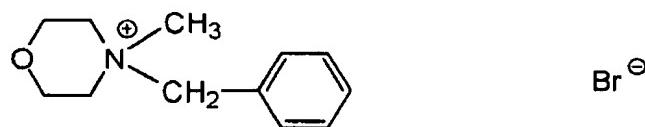
IV-1



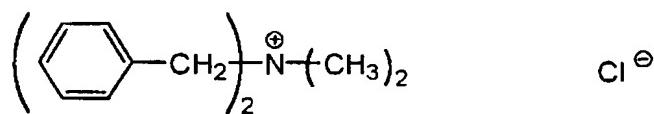
IV-2



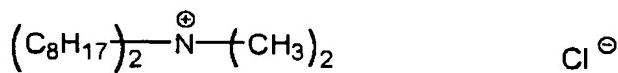
IV-3



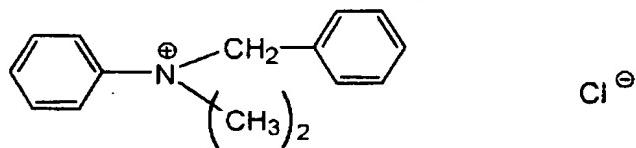
IV-4



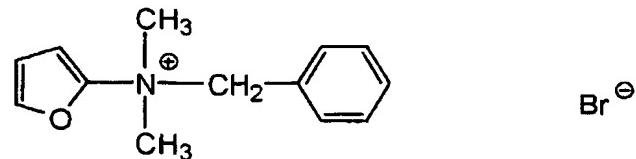
IV-5



IV-6

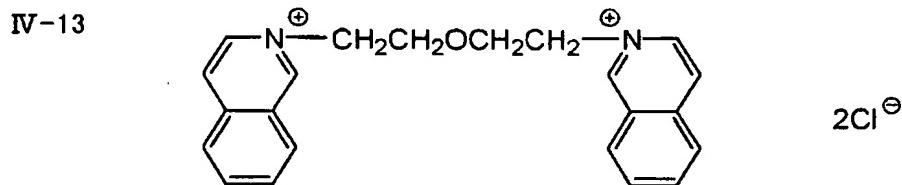
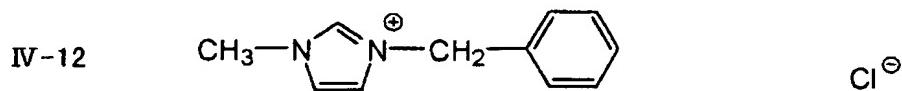
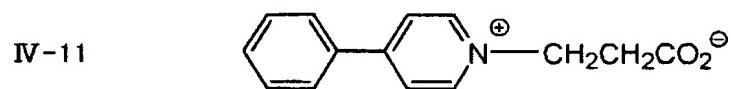
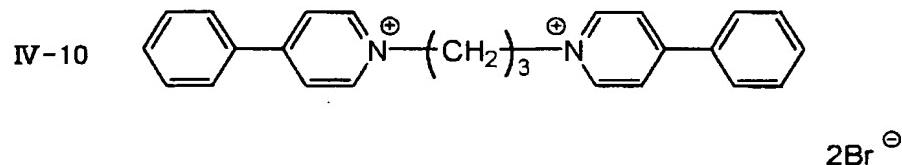
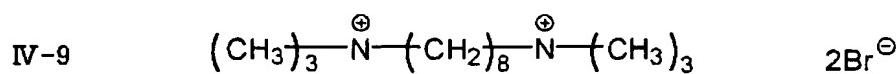
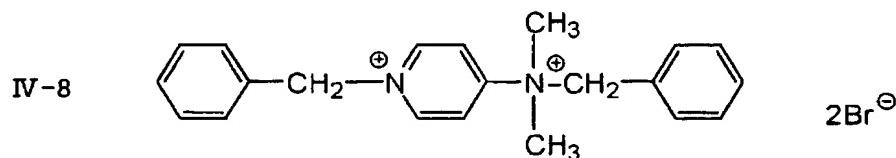


IV-7



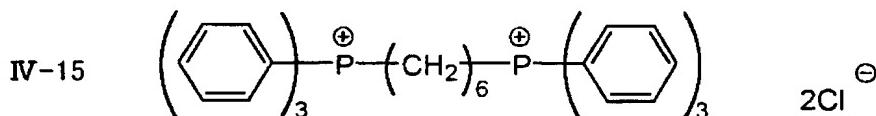
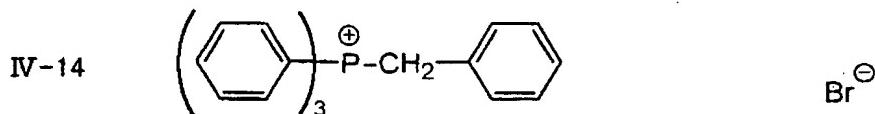
【0550】

【化164】

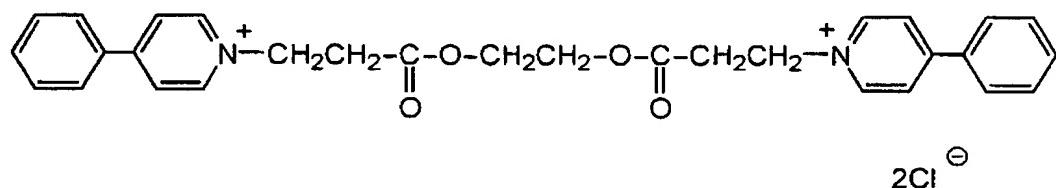


【0551】

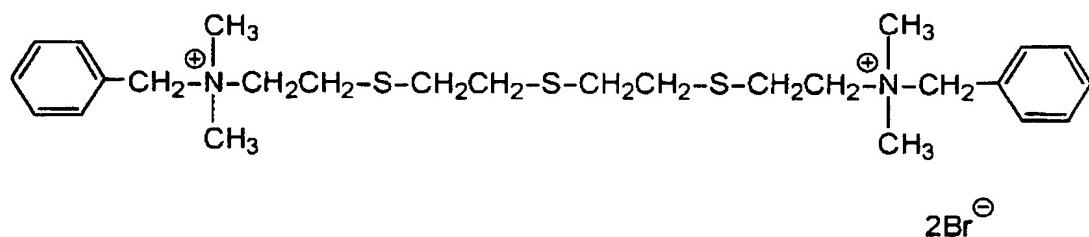
【化165】



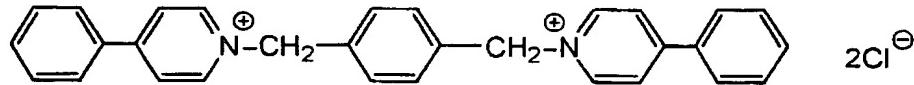
IV-16



IV-17



IV-18



【0552】

本発明の感光性層は、支持体上に一層もしくはそれ以上設けることができる。

また、支持体の片側に限らず両面に設けることができる。本発明の感光性層は、黑白ハロゲン化銀写真感光材料（例えば、Xレイ感材、リス型感材、黑白撮影用

ネガフィルムなど) やカラー写真感光材料(例えば、カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、カラーペーパー等)に用いることができる。さらに、拡散転写用感光材料(例えば、カラー拡散転写要素、銀塩拡散転写要素)、熱現像感光材料(黑白、カラー)等にも用いることができる。

【0553】

以下、カラー写真感光材料について詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

感光材料は、支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0554】

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてよい。

該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号に記載されるようなカプラー、DIR化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0555】

各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1, 121, 470号あるいは英国特許第923, 045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳

剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0556】

具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。

【0557】

また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に設置することもできる。

【0558】

また特公昭49-15495号に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0559】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択

することができる。

【0560】

本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643 (1978年12月)、同 Item 18716 (1979年11月) および同 Item 308119 (1989年12月) に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめて示した。

【0561】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
1 化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648 頁右欄~ 649 頁右欄	996 右~998 右
4 増白剤	24頁	647 頁右欄	998 右
5 かぶり防止剤、 および安定剤	24~25頁	649 頁右欄	998 右~1000右
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25~26頁	649 頁右欄~ 650 頁左欄	1003左~1003右
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650 左~右欄	1002右
8 色素画像安定剤	25頁		1002右
9 硬膜剤	26頁	651 頁左欄	1004右~1005左
10 バインダー	26頁	同 上	1003右~1004右
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左~1006右
12 塗布助剤、 表面活性剤	26~27頁	同 上	1005左~1006左
13 スタチック 防 止 剤	27頁	同 上	1006右~1007左

14 マット剤

1008左～1009左。

【0562】

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0563】

本発明には種々のカラー カプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。

【0564】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。

【0565】

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220（1984年6月）、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230（1984年6月）、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0566】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 22

8, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0567】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許第2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号に記載されている。

【0568】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許（公開）第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0569】

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主葉と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0570】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するD I R カプラーは、前述のR D 1 7 6 4 3、VII - F 項及び同No. 3 0 7 1 0 5、VII - F 項に記載された特許、特開昭5 7-1 5 1 9 4 4号、同5 7-1 5 4 2 3 4号、同6 0-1 8 4 2 4 8号、同6 3-3 7 3 4 6号、同6 3-3 7 3 5 0号、米国特許第4, 2 4 8, 9 6 2号、同第4, 7 8 2, 0 1 2号に記載されたものが好ましい。

【0571】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英國特許第2, 0 9 7, 1 4 0号、同第2, 1 3 1, 1 8 8号、特開昭5 9-1 5 7 6 3 8号、同5 9-1 7 0 8 4 0号に記載のものが好ましい。また、特開昭6 0-1 0 7 0 2 9号、同6 0-2 5 2 3 4 0号、特開平1-4 4 9 4 0号、同1-4 5 6 8 7号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0572】

その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第4, 1 3 0, 4 2 7号等に記載の競争カプラー、米国特許第4, 2 8 3, 4 7 2号、同第4, 3 3 8, 3 9 3号、同第4, 3 1 0, 6 1 8号等に記載の多当量カプラー、特開昭6 0-1 8 5 9 5 0号、特開昭6 2-2 4 2 5 2号等に記載のD I R レドックス化合物放出カプラー、D I R カプラー放出カプラー、D I R カプラー放出レドックス化合物もしくはD I R レドックス放出レドックス化合物、歐州特許第1 7 3, 3 0 2 A号、同第3 1 3, 3 0 8 A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R D. No. 1 1 4 4 9、同2 4 2 4 1、特開昭6 1-2 0 1 2 4 7号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第4, 5 5 5, 4 7 7号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭6 3-7 5 7 4 7号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4, 7 7 4, 1 8 1号に記載の蛍光色素を放出するカプラーが挙げられる。

【0573】

本発明に使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第2, 322, 027号に記載されている。

【0574】

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175°C以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）フタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレート）；リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート）；安息香酸エステル類（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）；アミド類（例えば、N, N-ジエチルドカソアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）；アルコール類またはフェノール類（例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール）；脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシトレート）；アニリン誘導体（例えば、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリン）；炭化水素類（例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30°C以上、好ましくは50°C以上かつ約160°C以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0575】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、

米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OL S)第2, 541, 274号および、同第2, 541, 230号に記載されている。

【0576】

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0577】

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げることができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

【0578】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR D. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0579】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.)、19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定

できる。なお、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

【0580】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm～20μmの親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150～500%が好ましい。

【0581】

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のR D. N o. 17643の28～29頁、同N o. 18716の651頁左欄～右欄、および同N o. 307105の880～881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0582】

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0583】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

【0584】

また、反転処理を実施する場合は、通常黑白現像を行なってから発色現像する。この黑白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類、または例えば、N-メチル-p-アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黑白現像主薬を単独あるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは、9~12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3L以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mL以下にすることもできる。補充量を低減す

る場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0585】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

$$\text{開口率} = [\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}] \div [\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}]$$

上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0586】

発色現像処理の時間は通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0587】

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄(III)のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する）、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄(III)の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メ

チルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0588】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同第2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-18426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978年7月)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭51-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40943号、同49-59644号、同53-94927号、同54-35727号、同55-26506号、同58-163940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ま

しい。更に、米国特許第4, 552, 884号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときに、これらの漂白促進剤は特に有効である。

【0589】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数（pK_a）が2～5である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

【0590】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアノ酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアノ酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294, 769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0591】

本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpK_aが6.0～9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1～10モル/L添加することが好ましい。

【0592】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分～3分、更に好ましくは1分～2分である。また、処理温度は25℃～50℃、好ましくは35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0593】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号に回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイヤーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

【0594】

本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

【0595】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カプラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。

【0596】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのような、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0597】

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9、好ましくは5～8である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0598】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができ。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

【0599】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような

他の工程において再利用することもできる。

例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0600】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第3, 342, 599号、リサー・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシップ塩基型化合物、同No. 13, 924に記載のアルドール化合物、米国特許第3, 719, 492号に記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0601】

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号に記載されている。

【0602】

本発明における各種処理液は、10°C～50°Cにおいて使用される。通常は33°C～38°Cの温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0603】

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は、米国特許第4, 500, 626号、特開昭60-133449号、同59-218443号、同61-238056号、欧州特許第210, 660A2号などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

【0604】

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号

、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0605】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0606】

(実施例1)

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤E m-A 1からA 10を調製した。

(E m-A 1)

フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr 31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃、316.7gを含む水溶液1583mLとKBr、221.5g、分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mLをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr 52.8gを加えて、AgNO₃、398.2gを含む水溶液2485mLとKBr、291.1gを含む水溶液2581mLをダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr、47.8gを添加した。その後、40℃に昇温し、充分熟成した。

【0607】

熟成終了後、フタル化率97%のフタル化した分子量100000のゼラチン923gとKBr、79.2gを添加し、AgNO₃、5103gを含む水溶液15947mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.4倍になるように流量加速して12分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。水洗した後、ゼラチンを加えpH、5.7、pAg、8.8、乳剤1kg当たりの銀換算の質量131.8g、ゼラチン質量64.1gに調整し、種乳剤とした。フタル化率97%のフタル化ゼラチン46g、KBr 1.7gを含む水溶液1211mLを75℃に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を9.9gえた後、变成シリコンオイル（日本ユニカ一株

式会社製品、L 7602) を 0.3 g 添加した。H₂SO₄を添加して pH を 5.5 に調整した後、AgNO₃, 7.0 g を含む水溶液 67.6 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 6 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg と二酸化チオ尿素 2 mg を添加した後、AgNO₃, 144.5 g を含む水溶液、410 mL と KI を 7 mol 1% 含む KBr と KI の混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3.7 倍になるように流量加速して 56 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -30 mV に保った。AgNO₃, 45.6 g を含む水溶液 121.3 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 22 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +20 mV に保った。

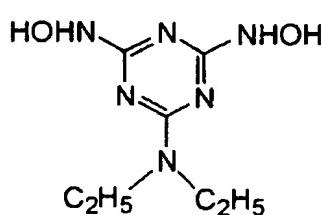
【0608】

82°C に昇温し、KBr を添加して銀電位を -80 mV に調整した後、0.037 μm の粒子サイズの AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 6.33 g 添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃, 66.4 g を含む水溶液 206.2 mL を 16 分間に渡り添加した。添加初期の 5 分間は KBr 水溶液で銀電位を -80 mV に保った。水洗した後、PAGI 法に従って測定した際に分子量 28 万以上の成分を 30% 含むゼラチンを添加し 40°C で pH, 5.8, pAg, 8.7 に調整した。化合物 11 および 12 を添加した後、60°C に昇温した。増感色素 11 および 12 を添加した後に、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および化合物 14 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 mol あたり 10⁻¹ から 10⁻⁸ mol の添加量範囲から選択したことを意味する。

【0609】

【化166】

化合物11



【0610】

【化167】

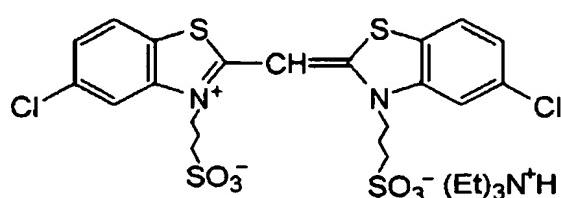
化合物12



【0611】

【化168】

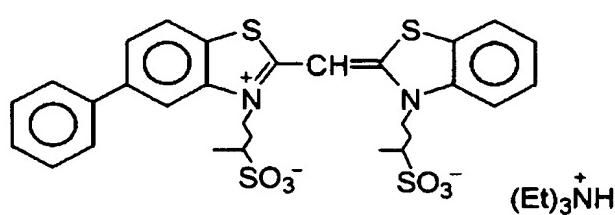
增感色素11



【0612】

【化169】

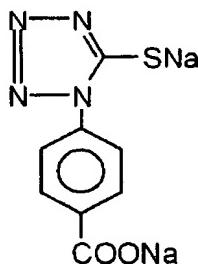
增感色素12



【0613】

【化170】

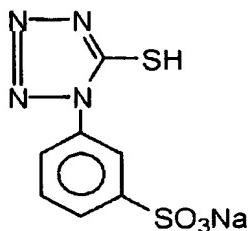
化合物13



【0614】

【化171】

化合物14



【0615】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子周辺部には一粒子当たり10本以上の転位線が観察された。

【0616】

(E m-A 2)

化学増感時に本発明の化合物（I-13）を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、(E m-A 1)と同様にして乳剤E m-A 2を得た。

【0617】

(E m-A 3)

前述した種乳剤を9.9g加えた後、变成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃、7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgと二酸化チオ尿素2mgを

添加した後、 AgNO_3 , 134.4 g を含む水溶液, 381 mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037 μm の粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30 mVに保った。

【0618】

AgNO_3 , 45.6 g を含む水溶液121.3 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20 mVに保った。82°Cに昇温し、KBrを添加して銀電位を-80 mVに調整した後、0.037 μm の粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.33 g 添加した。添加終了後、直ちに、 AgNO_3 , 66.4 g を含む水溶液206.2 mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80 mVに保った。水洗した後、PAGI法に従って測定した際に分子量28万以上の成分を30%含むゼラチンを添加し40°CでpH, 5.8、pAg, 8.7に調整した。その後の工程はEm-A1と同様の処理を施した。

【0619】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子周辺部には一粒子当たり10本以上の転位線が観察された。

【0620】

(Em-A4)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を $1 \times 10^{-4}\text{mol/molAg}$ 添加した以外は、Em-A3と同様にして乳剤Em-A4を得た。

【0621】

(Em-A5)

前述した種乳剤を9.9 g 加えた後、变成シリコンオイル(日本ユニカー株式会社製品、L7602)を0.3 g 添加した。 H_2SO_4 を添加してpHを5.5に調整した後、 AgNO_3 , 7.0 g を含む水溶液67.6 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mVに

保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2 mgと二酸化チオ尿素2 mgを添加した後、AgNO₃、134.4 gを含む水溶液、381mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037 μmの粒子サイズのAg I微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7 mol %になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30 mVに保った。

【0622】

AgNO₃、45.6 gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20 mVに保った。40℃に降温し、KBrを添加して銀電位を-40 mVに調整した後、P-ヨードアセトアミドベンゼンスルfonyl酸ナトリウム（1水和物）を14.5 g含む水溶液を添加してから0.8Mの亜硫酸ナトリウム水溶液57ccを1分間定量で添加し、pHを9.0に制御しながら沃化物イオンを生成せしめ、2分後に55℃まで15分かけて昇温してからpHを5.5にもどした。その後、AgNO₃、66.4 gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加中はKBr水溶液で銀電位を-50 mVに保った。水洗した後、PAGI法に従って測定した際に分子量28万以上の成分を30%含むゼラチンを添加し40℃でpH、5.8、pAg、8.7に調整した。その後の工程はEm-A1と同様の処理を施した。

【0623】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子周辺部には一粒子当たり10本以上の転位線が観察された。この時、側面部に存在する転位は、平板状粒子の頂点部近傍に局在していた。

【0624】

(Em-A6)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を1×10⁻⁴mol/molAg添加した以外は、Em-A5と同様にして乳剤Em-A6を得た。

【0625】

(Em-A7)

前述した種乳剤を9.9 g加えた後、变成シリコンオイル（日本ユニカ一株式会社製品、L7602）を0.3 g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃、7.0 gを含む水溶液67.6 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20 mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2 mgと二酸化チオ尿素2 mgを添加した後、AgNO₃、134.4 gを含む水溶液、381 mLとKBrの水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.7倍になるように流量加速して56分間に渡り添加した。この時、0.037 μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が7 mol 1%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-30 mVに保った。

【0626】

AgNO₃、102.4 gを含む水溶液330.8 mLとKBr水溶液をダブルジェット法で60分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して最初の50分間は+20 mVに、残りの10分間は120 mVに保った。50 °Cに降温した後、0.3%KI水溶液55 mLを10分かけて添加した。その後直ちに、AgNO₃14.2 gを含む水溶液100 mLとNaCl、2.1 g、KBr4.17 g含む水溶液120 mLとAgI微粒子0.0133 molを含む溶液を同時に添加した。この際、添加されるAgNO₃1 molに対して9.4 × 10⁻⁴ molのK₄[Ru(CN)₆]を存在させた。その後、増感色素を添加した（エピタキシャルの安定化のために）。水洗した後、PAGI法に従って分子量分布を測定した際に分子量28万以上の成分を30%含むゼラチンを添加し40 °CでpH、5.8、pAg、8.7に調整した。その後の工程はEm-A1と同様の処理を施した。

【0627】

得られた粒子を走査電子顕微鏡で観察したところ、平板状粒子の頂点部にエピタキシャル層が付着していた。

【0628】

(Em-A8)

化学増感時に本発明の化合物（I-13）を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、Em-A7と同様にして乳剤Em-A8を得た。

【0629】

(Em-A9)

前述した種乳剤を9.9g加えた後、变成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を0.3g添加した。H₂SO₄を添加してpHを5.5に調整した後、AgNO₃、7.0gを含む水溶液67.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して6分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgと二酸化チオ尿素2mgを添加した後、反応容器外に設置した攪拌装置にAgNO₃、134.4gを含む水溶液、762mLとKBr90.1gとKI9.46gおよび分子量20000のゼラチンを38.1g含んだ水溶液762mLを同時に添加してヨウ化銀含量7mol%のAgBrI微粒子乳剤（平均サイズ：0.015μm）を調製しながら反応容器内にこのAgBrI乳剤を90分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。

【0630】

AgNO₃、45.6gを含む水溶液121.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で22分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して+20mVに保った。82℃に昇温し、KBrを添加して銀電位を-80mVに調整した後、0.037μmの粒子サイズのAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.33g添加した。添加終了後、直ちに、AgNO₃、66.4gを含む水溶液206.2mLを16分間に渡り添加した。添加初期の5分間はKBr水溶液で銀電位を-80mVに保った。水洗した後、PAGI法に従って測定した際に分子量28万以上の成分を30%含むゼラチンを添加し40℃でpH、5.8、pA g、8.7に調整した。その後の工程はEm-A1と同様の処理を行った。

【0631】

得られた粒子を液体窒素で冷却しながら透過電子顕微鏡で観察した結果、粒子周辺部には一粒子当たり10本以上の転位線が観察された。

【0632】

(E m-A 1 0)

化学増感時に本発明の化合物（I-13）を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、E m-A 9と同様にして乳剤E m-A 1 0を得た。

【0633】

(E m-B) (低感度青感性層用乳剤)

低分子量ゼラチン0.96g, KBr, 0.9gを含む水溶液119.2mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃, 1.49gを含む水溶液37.5mLとKBrを1.5g含む水溶液37.5mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。KBrを1.2g添加した後、75℃に昇温し熟成した。充分熟成した後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量100000のトリメリット化ゼラチン、30gを添加し、pHを7に調整した。二酸化チオ尿素6mgを添加した。AgNO₃, 29gを含む水溶液116mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。AgNO₃, 110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して30分間に渡り添加した。この時、E m-Aの調製で使用したAg I微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が15.8mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して0mVに保った。

【0634】

AgNO₃, 24.1gを含む水溶液96.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で3分間に渡り添加した。この時、銀電位を0mVに保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム、26mgを添加した後、55℃に降温し、KBr水溶液を添加し銀電位を-90mVに調整した。前述したAg I微粒子乳剤をKI質量換算で8.5g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 57gを含む水溶液228mLを5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が+20mVになるようにKBr水溶液で調整した。E m-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0635】

(E m-C) (低感度青感性層用乳剤)

1 g当たり $35\mu\text{mole}$ のメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン1.02g, KBr 0.97gを含む水溶液11.92mLを35°Cに保ち、激しく攪拌した。AgNO₃, 4.47gを含む水溶液、4.2mLとKBr, 3.16g含む水溶液、4.2mLをダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。KBrを2.6g添加した後、66°Cに昇温し、充分熟成した。熟成終了後、Em-Bの調製で使用した分子量100000のトリメリット化ゼラチン41.2gとNaCl, 18.5gを添加した。pHを7.2に調整した後、ジメチルアミンボラン、8mgを添加した。AgNO₃, 26gを含む水溶液20.3mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.8倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。AgNO₃, 110.2gを含む水溶液440.6mLとKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して24分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2.3mole%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。

【0636】

1Nのチオシアノ酸カリウム水溶液10.7mLを添加した後、AgNO₃, 24.1gを含む水溶液153.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を10mVに保った。KBr水溶液を添加して銀電位を-70mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.4g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 57gを含む水溶液40.4mLを4.5分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が-30mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0637】

(E m-D) (低感度青感性層乳剤)

Em-Cの調製において核形成時のAgNO₃添加量を2.0倍に変更した。

そして、最終のAgNO₃、5.7 gを含む水溶液404mLの添加終了時の電位が+90mVになるようにKBr水溶液で調整するように変更した。それ以外はEm-Cとほぼ同様にして調製した。

【0638】

(Em-E)(480~550nmに分光感度ピークを有するマゼンタ発色層)
(赤感性層に重層効果を与える層)

分子量15000の低分子量ゼラチン、0.71g、KBr、0.92g、Em-Aの調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、0.45gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で17秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。56℃に昇温し熟成した。充分熟成した後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.9gを添加した。AgNO₃、28.8gを含む水溶液288mLとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。

【0639】

KBr、2.5gを添加した後、AgNO₃、87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の1.2倍になるように流量加速して63分間に渡り添加した。この時、上述のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が10.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で25分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgを添加した後、pHを7.3に調整した。KBrを添加して銀電位を-70mVに調整した後、上述のAgI微粒子乳剤をKI質量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにA

g NO_3 , 66.4 g を含む水溶液 609 mL を 10 分間に渡り添加した。添加初期の 6 分間は KBr 水溶液で銀電位を -70 mV に保った。

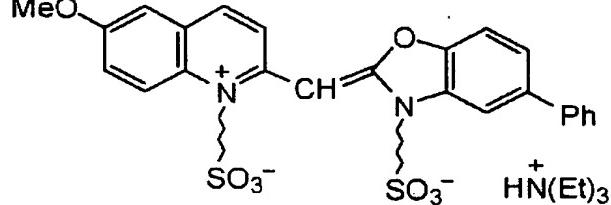
【0640】

水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で pH 6.5, pAg, 8.2 に調整した。化合物 1 および 2 を添加した後、56°C に昇温した。上述した AgI 微粒子乳剤を銀 1 mol に対して 0.0004 mol 添加した後、増感色素 13 および 14 を添加した。チオシアノ酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および 14 を添加した。

【0641】

【化172】

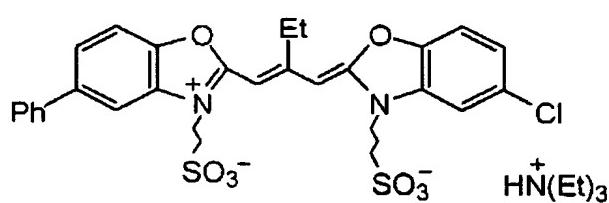
増感色素 13



【0642】

【化173】

増感色素 14



【0643】

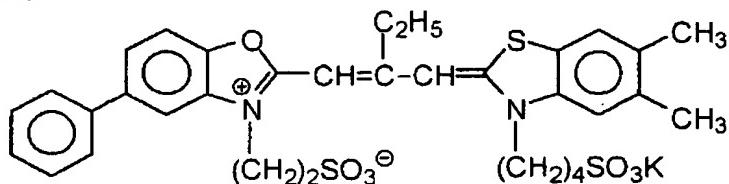
(Em-F) (中感度緑感性層用乳剤)

Em-E の調製において核形成時の AgNO_3 添加量を 3.1 倍に変更した以外は Em-E とほぼ同様にして調製した。但し Em-E の増感色素を増感色素 15, 16 および 17 に変更した。

【0644】

【化174】

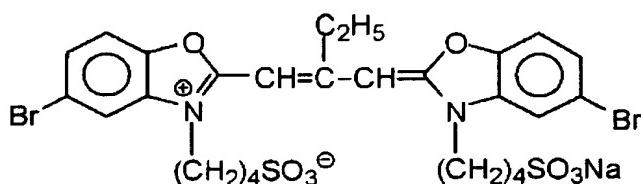
増感色素15



【0645】

【化175】

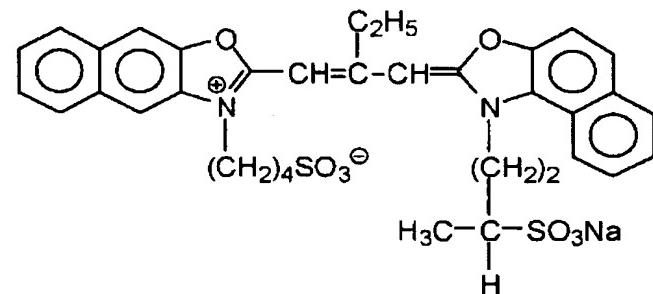
増感色素16



【0646】

【化176】

増感色素17



【0647】

(Em-G) (低感度緑感性層用乳剤および中感度緑感性層用乳剤)

分子量 15000 の低分子量ゼラチン 0.70 g、KBr, 0.9 g、KI, 0.175 g、Em-A の調製で使用した変成シリコンオイル 0.2 g を含む水溶液 1200 mL を 33°C に保ち、pH を 1.8 に調整し激しく攪拌した。AgNO₃, 1.8 g を含む水溶液と 3.2 mol % の KI を含む KBr 水溶液をダブ

ルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。69℃に昇温し熟成した。熟成終了後、1g当たり $35\text{ }\mu\text{mol}$ のメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン27.8gを添加した。pHを6.3に調整した後、KBr, 2.9gを添加した。AgNO₃, 27.58gを含む水溶液270mLとKBr水溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時、分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ $0.008\text{ }\mu\text{m}$ のAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。

【0648】

KBr, 2.6gを添加した後、AgNO₃, 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素, 1mgを添加した後、AgNO₃, 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了時の電位を+20mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。78℃に昇温し、pHを9.1に調整した後、KBrを添加して電位を-60mVにした。Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をKI質量換算で5.73g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 66.4gを含む水溶液321mLを4分間に渡り添加した。添加初期の2分間はKBr水溶液で銀電位を-60mVに保った。Em-Fとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0649】

(Em-H) (低感度緑感性層用乳剤)

イオン交換した分子量100000のゼラチン17.8g、KBr, 6.2g、KI, 0.46gを含む水溶液を45℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃,

11. 85 g を含む水溶液と KBr を 3. 8 g 含む水溶液をダブルジェット法で 47 秒間に渡り添加した。63℃に昇温後、イオン交換した分子量 100000 のゼラチン 24. 1 g を添加し、熟成した。充分熟成した後、AgNO₃, 13. 4 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2. 6 倍になるように 20 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して +40 mV に保った。また添加開始 10 分後に K₂IrCl₆ を 0. 1 mg 添加した。NaCl を 7 g 添加した後、AgNO₃ を 45. 6 g 含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で 12 分間に渡って添加した。この時、銀電位を +90 mV に保った。また添加開始から 6 分間に渡って黄血塩を 29 mg 含む水溶液 100 mL を添加した。KBr を 14. 4 g 添加した後、Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤を KI 質量換算で 6. 3 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃, 42. 7 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で 11 分間に渡り添加した。この時、銀電位を +90 mV に保った。Em-F とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0650】

(Em-I) (低感度緑感性層用乳剤)

Em-H の調製において核形成時の温度を 38℃に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

【0651】

(Em-J 1) (高感度赤感性層用乳剤)

フタル化率 97% の分子量 100000 のフタル化ゼラチン, 0. 38 g、KBr, 0. 99 g を含む水溶液 1200 mL を 60℃ に保ち、pH を 2 に調整し激しく攪拌した。AgNO₃, 1. 96 g を含む水溶液と KBr, 1. 97 g、KI, 0. 172 g を含む水溶液をダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。熟成終了後、1 g 当たり 35 μmol のメチオニンを含有する分子量 10000 のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン 12. 8 g を添加した。pH を 5. 9 に調整した後、KBr, 2. 99 g、NaCl 16. 2 g を添加した。AgNO₃, 27. 3 g を含む水溶液 60. 7 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 35 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメ

ル電極に対して-50mVに保った。AgNO₃, 65.6gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-50mVに保った。

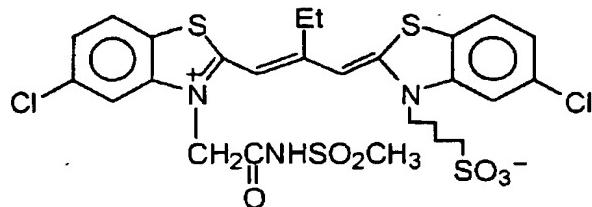
【0652】

二酸化チオ尿素, 1.5mgを添加した後、AgNO₃, 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を+40mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 2mgを添加した後、KBrを添加して銀電位を-100mVに調整した。上述のAgI微粒子乳剤をKI質量換算で6.2g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃, 88.5gを含む水溶液300mLを8分間に渡り添加した。添加終了時の電位が+60mVになるようにKBr水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し40°CでpH 6.5、pAg, 8.2に調整した。化合物11および12を添加した後、61°Cに昇温した。増感色素18、19、20および21を添加した後、K₂Irc16、チオシアニ酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物13および14を添加した。

【0653】

【化177】

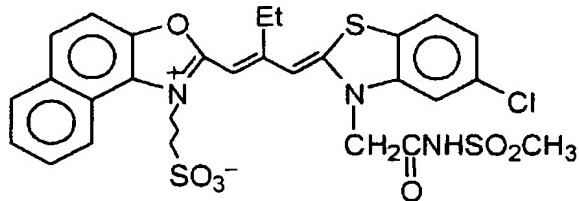
増感色素18



【0654】

【化178】

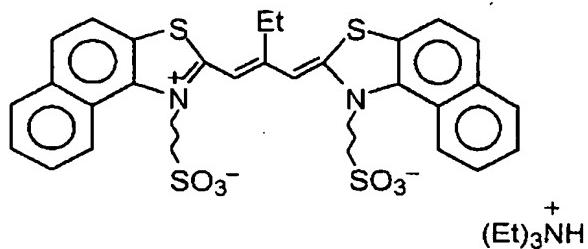
増感色素19



【0655】

【化179】

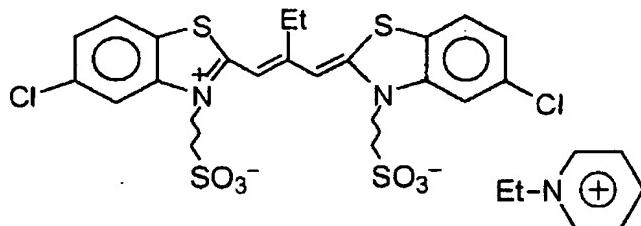
増感色素20



【0656】

【化180】

増感色素21



【0657】

(Em-J2)

化学増感時に本発明の化合物（I-13）を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、（Em-J1）と同様にして乳剤Em-J2を得た。

【0658】

(Em-J3~J7)

化学増感時に本発明の化合物(IV-2)を化学増感時に添加した増感色素に対して（表1）の如き含有量になるように添加した以外はEm-J1と同様にして乳剤Em-J3

～J 7を得た。

【0659】

(Em-J8～J12)

化学増感時に本発明の化合物を(IV-2)を添加した化学増感時に添加した増感色素に対して表1の如き添加した以外は、Em-J2と同様にしてEm-J8～J12を得た。

【0660】

【表1】

表 1

乳剤 No.	乳剤添加 化合物 No.	増感色素に対する 含有率(モル%)
Em-J 1	なし	—
Em-J 2	なし	—
Em-J 3	IV-2	2
Em-J 4	IV-2	5
Em-J 5	IV-2	10
Em-J 6	IV-2	25
Em-J 7	IV-2	50
Em-J 8	IV-2	2
Em-J 9	IV-2	5
Em-J10	IV-2	10
Em-J11	IV-2	25
Em-J12	IV-2	50

【0661】

(Em-J13)

フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン、0.38g、KBr、0.99gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、1.96gを含む水溶液とKBr、1.97g、KI、0.172gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量10000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.99g、NaCl6.

2 g を添加した。AgNO₃, 27.3 g を含む水溶液 60.7 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 35 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -50 mV に保った。AgNO₃, 65.6 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2.1 倍になるように流量加速して 37 分間に渡り添加した。この時、Em-A1 の調製で使用した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が 6.5 mol% になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -50 mV に保った。

【0662】

二酸化チオ尿素, 1.5 mg を添加した後、AgNO₃, 41.8 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 13 分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を +40 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 2 mg を添加した後、40°C に降温し、KBr を添加して銀電位を -40 mV に調整した。40°C に保温しながら、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルfonyl 酸ナトリウム（1水和物）を 14.2 g 含む水溶液を添加してから 0.8 M の亜硫酸ナトリウム水溶液 57 mL を 1 分間定量で添加し、pH を 9.0 に制御しながら沃化物イオンを生成せしめ、2 分後に 55°C まで 15 分かけて昇温してから pH を 5.5 にもどした。その後、直ちに AgNO₃, 88.5 g を含む水溶液 300 mL を 20 分間に渡り添加した。添加中は KBr 水溶液で -50 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で pH 6.5, pHg, 8.2 に調整した。その後の工程は Em-J1 と同様の処理をした。

【0663】

(Em-J14)

化学増感時に本発明の化合物 (I-13) を 1×10^{-4} mol/mol Ag 添加した以外は、Em-J13 と同様にして Em-J14 を得た。

【0664】

(Em-J15)

化学増感時に本発明の化合物 (IV-2) を添加した増感色素に対して 25 mol% になるように添加した以外は Em-J14 と同様にして Em-J15 を得た。

【0665】

(Em-J16)

フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン、0.38g、KBr、0.99gを含む水溶液1200mLを60°Cに保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、1.96gを含む水溶液とKBr、1.97g、KI、0.172gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量10000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.99g、NaCl、6.2gを添加した。AgNO₃、27.3gを含む水溶液60.7mLとKBr水溶液をダブルジェット法で35分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-50mVに保った。

【0666】

AgNO₃、65.6gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の2.1倍になるように流量加速して37分間に渡り添加した。この時、Em-A1の調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が6.5mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を-50mVに保った。二酸化チオ尿素1.5mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を+40mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgを添加した後50°Cに降温した。50°Cに保温したまま、0.3%KI水溶液55mLを10分かけて添加した。その後直ちに、AgNO₃14.2gを含む水溶液100mLとNaCl2.1g、KBr4.17g含む水溶液120mLとAgI微粒子0.0133molを含む溶液を同時に添加した。この際、添加されるAgNO₃1molに対して9.4×10⁻⁴molのK₄[RuCN₆]を存在させた。その後、増感色素を添加した（エピタキシャルの安定化のために）。水洗した後、ゼラチンを添加し40°CでpH6.5、pAg、8.2に調整した。その後の工程はEm-J1と同様の処理をした。

【0667】

(Em-J17)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、Em-J16と同様にしてEm-J17を得た。

【0668】

(Em-J18)

化学増感時に本発明の化合物(IV-2)を添加した増感色素に対して25mol%になるように添加した以外はEm-J17と同様にしてEm-J18を得た。

【0669】

(Em-J19)

フタル化率97%の分子量100000のフタル化ゼラチン、0.38g、KBr、0.99gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち、pHを2に調整し激しく攪拌した。AgNO₃、1.96gを含む水溶液とKBr、1.97g、KI、0.172gを含む水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量10000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン12.8gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr、2.99g、NaCl 6.2gを添加した。反応容器外に設置した攪拌装置にAgNO₃ 92.9gを含む水溶液、762mLとKBr 60.8g、KI 5.9g、および分子量20000のゼラチンを38.1g含んだ水溶液762mLを同時に添加してヨウ化銀含量6.5mol%のAgBrI微粒子乳剤(平均サイズ: 0.015μm)を調製しながら反応容器内にこのAgBrI乳剤を90分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-30mVに保った。

【0670】

二酸化チオ尿素、1.5mgを添加した後、AgNO₃、41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で13分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を+40mVになるようにKBr水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム、2mgを添加した後50℃に降温した。40℃に降温し、KBrを添加して銀電位を-40mVに調整した。40℃に保温しながら、p-ヨードアセトアミドベンゼンスルфон酸ナトリウム(1水和物)を

14. 2 g 含む水溶液を添加してから 0. 8 M の亜硫酸ナトリウム水溶液 57 c c を 1 分間定量で添加し、 pH を 9. 0 に制御しながら沃化物イオンを生成せしめ、 2 分後に 55 ℃ まで 15 分かけて昇温してから pH を 5. 5 にもどした。その後、直ちに AgNO₃, 88. 5 g を含む水溶液 300 mL を 20 分間に渡り添加した。添加中は KBr 水溶液で -50 mV に保った。水洗した後、 PAGI 法に従って測定した際分子量 28 万以上の成分を 30% 含むゼラチンを添加し 40 ℃ で pH 6. 5、 pAg, 8. 2 に調整した。その後の工程は Em-J1 と同様の処理をした。

【0671】

(Em-J20)

化学増感時に本発明の化合物 (I-13) を 1×10^{-4} mol/mol Ag 添加した以外は、 Em-J19 と同様にして Em-J20 を得た。

【0672】

(Em-J21)

化学増感時に本発明の化合物 (IV-2) を添加した増感色素に対して 25 mol% になるように添加した以外は Em-J19 と同様にして Em-J21 を得た。

【0673】

(Em-K) (中感度赤感性層用乳剤)

分子量 15000 の低分子量ゼラチン 4. 9 g、 KBr, 5. 3 g を含む水溶液 1200 mL を 60 ℃ に保ち激しく攪拌した。 AgNO₃, 8. 75 g を含む水溶液 27 mL と KBr, 6. 45 g を含む水溶液 36 mL を 1 分間に渡りダブルジェット法で添加した。 77 ℃ に昇温した後、 AgNO₃, 6. 9 g を含む水溶液 21 mL を 2. 5 分間に渡り添加した。 NH₄NO₃, 26 g、 1 N, NaOH, 56 mL を順次、添加した後、熟成した。熟成終了後 pH を 4. 8 に調製した。 AgNO₃, 141 g を含む水溶液 438 mL と KBr を 102. 6 g 含む水溶液 458 mL をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 4 倍になるように添加した。 55 ℃ に降温した後、 AgNO₃, 7. 1 g を含む水溶液 240 mL と KI を 6. 46 g 含む水溶液をダブルジェット法で 5 分間に渡り添加した。 KBr を 7. 1 g 添加した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム, 4 mg と K₂Irc₁₆, 0. 05 mg 添加した。 AgNO₃, 57. 2 g を含む水溶液 177 mL と KBr, 40

. 2 g を含む水溶液、223mLを8分間に渡ってダブルジェット法で添加した。

Em-J1とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0674】

(Em-L) (中感度赤感性層用乳剤)

Em-Kの調製において核形成時の温度を42℃に変更した以外は、ほぼ同様にして調製した。

【0675】

(Em-M、N、O) (低感度赤感性層用乳剤)

Em-HまたはEm-Iとほぼ同様にして調製した。但し化学増感はEm-J1とほぼ同様の方法で行った。

【0676】

(Em-P1) (高感度緑感性層用乳剤)

Em-J1に対して、増感色素を15、16および17に変更して化学増感を最適に行ってEm-P1を得た。

【0677】

(Em-P2)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、Em-P1と同様にしてEm-P2を得た。

【0678】

(Em-P3)

Em-J13に対して、増感色素を15、16および17に変更して化学増感を最適に行ってEm-P3を得た。

【0679】

(Em-P4)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、Em-P3と同様にしてEm-P4を得た。

【0680】

(Em-P5)

Em-J16に対して、増感色素を15、16および17に変更して化学増感を最適

に行ってEm-P5を得た。

【0681】

(Em-P6)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、Em-P5と同様にしてEm-P6を得た。

【0682】

(Em-P7)

Em-J19に対して、増感色素を15、16および17に変更して化学増感を最適に行ってEm-P7を得た。

【0683】

(Em-P8)

化学増感時に本発明の化合物(I-13)を 1×10^{-4} mol/molAg添加した以外は、Em-P7と同様にしてEm-P8を得た。

【0684】

このようにして得られたハロゲン化銀乳剤Em-A～Pの特性を表2に示す。

【0685】

【表2】

表 2 ハロゲン化銀乳剤Em-A1～Pの粒子特性

乳剤 No.	球相当径 μm	投影 面積径 μm	アスペクト比	ヨード 含有量 mol%	主平面の 面指数	Cl 含有量 mol%
Em-A1, A2	1.7	3.15	9.5	6.1	(111)	0
Em-A3, A4	1.7	3.25	10.5	6.1	(111)	0
Em-A5, A6	1.7	3.2	10	6.1	(111)	0
Em-A7, A8	1.7	3.25	10.5	6.1	(111)	0
Em-A9, A10	1.7	3.4	12	6.1	(111)	0
Em-B	1.0	2.0	12.2	10.0	(111)	0
Em-C	0.7	-	1	4.0	(111)	1.0
Em-D	0.4	0.53	3.5	4.1	(111)	2.0
Em-E	1.1	2.63	20.6	6.7	(111)	0
Em-F	1.2	2.74	18	6.9	(111)	0
Em-G	0.9	1.98	15.9	6.1	(111)	0
Em-H	0.7	1.22	8	6.0	(111)	2.0
Em-I	0.4	0.63	6	6.0	(111)	2.0
Em-J 1～J12	1.3	3.18	22	3.5	(111)	0
Em-J13～J15	1.3	3.18	22	3.5	(111)	0
Em-J16～J18	1.3	3.22	23	3.5	(111)	0
Em-J19～J21	1.3	3.28	24	3.5	(111)	0
Em-K	1.0	2.37	20	4.0	(111)	0
Em-L	0.8	1.86	19	3.6	(111)	0
Em-M	0.6	1.09	8.9	2.9	(111)	2.0
Em-N	0.4	0.63	6	2.0	(111)	2.0
Em-O	0.3	0.38	3	1.0	(111)	2.0
Em-P1, P2	1.3	3.18	22	3.5	(111)	0
Em-P3, P4	1.3	3.18	22	3.5	(111)	0
Em-P5, P6	1.3	3.22	23	3.5	(111)	0
Em-P7, P8	1.3	3.28	24	3.5	(111)	0

【0686】

また、本発明の乳化物の調製処方の概略を以下に示す。

【0687】

10%のゼラチン溶液に、カプラーを酢酸エチルに溶解した溶液、高沸点有機溶媒、および界面活性剤を添加し、ホモジナイザー（日本精機）を用いて乳化し、乳化物を得る。

【0688】**1) 支持体**

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

【0689】

ポリエチレン-2、6-ナフタレートポリマー100質量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P. 326（チバ・ガイギーCiba-Geigy社製）2質量部とを乾燥した後、300°Cにて溶融後、T型ダイから押し出し、140°Cで3.3倍の縦延伸を行い、続いて130°Cで3.3倍の横延伸を行い、さらに250°Cで6秒間熱固定して厚さ90μmのPEN（ポリエチレンナフタレート）フィルムを得た。なお、このPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料（公開技法：公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5）を適量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110°C、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0690】**2) 下塗層の塗設**

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウムα-スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネット0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂O.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10mL/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115°C、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115°Cとなっている)。

【0691】**3) バック層の塗設**

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0692】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μmの酸化スズー酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 Ω·cmの微粒子粉末の分散物（2次凝集粒子径約0.08 μm）を0.2 g/m²、ゼラチン0.05 g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂0.02 g/m²、ポリ（重合度10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール0.005 g/m²及びレゾルシンと塗布した。

【0693】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15質量%）で被覆処理されたコバルト-γ-酸化鉄（比表面積43 m²/g、長軸0.14 μm、単軸0.03 μm、飽和磁化89 emu/g、Fe⁺²/Fe⁺³=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2質量%で処理されている）0.06 g/m²をジアセチルセルロース1.2 g/m²（酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した）、硬化剤としてC₂H₅C(CH₂OCO NH-C₆H₃(CH₃)NCO)30.3 g/m²を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2 μmの磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子（0.3 μm）と3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15質量%）で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ（0.15 μm）をそれぞれ10 mg/m²となるように添加した。乾燥は115°C、6分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115°C）。X-ライト（ブルーフィルター）での磁気記録層のDBの色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 emu/g、保磁力7.3×10⁴A/m、角形比は65%であった。

【0694】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース（25 mg/m²）、C₆H₁₃CH(OH)C₁₀H₂₀COOC₄₀H₈₁（化合物a, 6 mg/m²）/C₅₀H₁₀₁O(C₂H₂CH₂O)₁₆H（化合物b, 9 mg/m²）混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プ

ロピレンモノメチルエーテル（1／1）中で105℃で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル（10倍量）に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物（平均粒径0.01μm）にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子（0.3μm）と研磨剤の3-ポリ（重合度15）オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシラン（15質量%）で被覆された酸化アルミ（0.15μm）をそれぞれ15mg/m²となるように添加した。乾燥は115℃、6分行った（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃）。滑り層は、動摩擦係数0.06（5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/分）、静摩擦係数0.07（クリップ法）、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も0.12と優れた特性であった。

【0695】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料を作成した。試料は表3、表4、および表5に示すような乳剤、乳化物およびカプラーを使用して作成した。乳剤、カプラー、高沸点有機溶媒、界面活性剤は等量置き換えした。また複数を用いる場合はその合計が等量置き換えになるように置き換えた。具体的には、2つの場合は1/2づつ、3つの場合は1/3づつ置き換えた。

【0696】

(感光層の組成)

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	HBS : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

(具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後に化学式が挙げられている)

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0697】

第1層（第1ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0. 155
0. 07 μmの表面かぶらせAgBrI (2)	銀	0. 01
ゼラチン		0. 87
ExC-1		0. 002
ExC-3		0. 002
Cpd-2		0. 001
HBS-1		0. 004
S-37		0. 002。

【0698】

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0. 066
ゼラチン		0. 407
ExM-1		0. 050
ExF-1		2. 0 × 10 ⁻³
HBS-1		0. 074
固体分散染料 ExF-2		0. 015
固体分散染料 ExF-3		0. 020。

【0699】

第3層（中間層）

0. 07 μmのAgBrI (2)	0. 020
ExC-2	0. 022
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 085
ゼラチン	0. 294。

【0700】

第4層（低感度赤感乳剤層）

乳剤Em-M	銀	0. 065
乳剤Em-N	銀	0. 100
乳剤Em-O	銀	0. 158

E x C - 1	0. 109
E x C - 3	0. 044
E x C - 4	0. 072
E x C - 5	0. 011
E x C - 6	0. 003
C p d - 2	0. 025
C p d - 4	0. 025
H B S - 1	0. 17
ゼラチン	0. 80。

【0701】

第5層（中感度赤感乳剤層）

乳剤 E m - K	銀 0. 21
乳剤 E m - L	銀 0. 62
E x C - 1	0. 14
E x C - 2	0. 026
E x C - 3	0. 020
E x C - 4	0. 12
E x C - 5	0. 016
E x C - 6	0. 007
C p d - 2	0. 036
C p d - 4	0. 028
H B S - 1	0. 16
ゼラチン	1. 18。

【0702】

第6層（高感度赤感乳剤層）

乳剤 (E m - J1 ~ E m - J21のいずれか)	銀 1. 67
E x C - 1	0. 18
E x C - 3	0. 07
E x C - 6	0. 047

C p d - 2	0. 046
C p d - 4	0. 077
H B S - 1	0. 37
ゼラチン	2. 12。

【0703】

第7層（中間層）

C p d - 1	0. 089
固体分散染料E x F - 4	0. 030
H B S - 1	0. 050
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 83
ゼラチン	0. 84。

【0704】

第8層（重層効果ドナー層（赤感層へ重層効果を与える層））

乳剤E m - E	銀	0. 560
C p d - 4		0. 030
E x M - 2		0. 096
E x M - 3		0. 028
E x Y - 1		0. 031
E x G - 1		0. 006
H B S - 1		0. 085
H B S - 3		0. 003
ゼラチン		0. 58。

【0705】

第9層（低感度緑感乳剤層）

乳剤E m - G	銀	0. 39
乳剤E m - H	銀	0. 28
乳剤E m - I	銀	0. 35
E x M - 2		0. 36
E x M - 3		0. 045

E x G - 1	0. 005
H B S - 1	0. 28
H B S - 2	0. 01
S - 2	0. 27
ゼラチン	1. 39。

【0706】

第10層（中感度緑感乳剤層）

乳剤 E m - F	銀 0. 20
乳剤 E m - G	銀 0. 25
E x C - 6	0. 009
E x M - 2	0. 031
E x M - 3	0. 029
E x Y - 1	0. 006
E x M - 4	0. 028
E x G - 1	0. 005
H B S - 1	0. 064
H B S - 2	2. 1 × 1 0 ⁻³
ゼラチン	0. 44。

【0707】

第11層（高感度緑感乳剤層）

乳剤 (E m - P 1 ~ E m - P 8 の何れか)	銀 1. 200
E x C - 6	0. 004
E x M - 1	0. 016
E x M - 3	0. 036
E x M - 4	0. 020
E x M - 5	0. 004
E x Y - 5	0. 008
E x M - 2	0. 013
C p d - 4	0. 007

H B S - 1	0. 18
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 099
ゼラチン	1. 11。

【0708】

第12層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀	0. 047
C p d - 1		0. 16
固体分散染料E x F - 5		0. 010
固体分散染料E x F - 6		0. 010
H B S - 1		0. 082
ゼラチン		1. 057。

【0709】

第13層（低感度青感乳剤層）

乳剤E m - B	銀	0. 18
乳剤E m - C	銀	0. 20
乳剤E m - D	銀	0. 07
E x C - 1		0. 041
E x C - 8		0. 012
E x Y - 1		0. 035
E x Y - 2		0. 71
E x Y - 3		0. 10
E x Y - 4		0. 005
C p d - 2		0. 10
C p d - 3		4. 0 × 1 0 ⁻³
H B S - 1		0. 24
ゼラチン		1. 41。

【0710】

第14層（高感度青感乳剤層）

乳剤（E m - A 1 から E m - A 1 0 の何れか）	銀	0. 75
-----------------------------------	---	-------

E x C - 1	0. 013
E x Y - 2	0. 31
E x Y - 3	0. 05
E x Y - 6	0. 062
C p d - 2	0. 075
C p d - 3	1. 0 × 10 ⁻³
H B S - 1	0. 10
ゼラチン	0. 91。

【0711】

第15層（第1保護層）

0. 07 μmのA g B r I (2)	銀 0. 30
U V - 1	0. 21
U V - 2	0. 13
U V - 3	0. 20
U V - 4	0. 025
F - 1 1	0. 009
F - 1 8	0. 005
F - 1 9	0. 005
H B S - 1	0. 12
S - 2	5. 0 × 10 ⁻²
ゼラチン	2. 3。

【0712】

第16層（第2保護層）

H - 1	0. 40
B - 1 (直径1. 7 μm)	5. 0 × 10 ⁻²
B - 2 (直径1. 7 μm)	0. 15
B - 3	0. 05
S - 1	0. 20
ゼラチン	0. 75。

【0713】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。更に帯電防止性を良くするためにW-1、W-6、W-7、W-8を少なくとも1種含有しており、塗布性を良くするためW-2、W-5を少なくとも1種含有している。

【0714】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F - 3 を次の方法で分散した。即ち、水21.7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタノール酸ソーダ3mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5gとを700mLのポットミルに入れ、染料E x F - 3 を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1mm）500mLを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.44μmであった。

【0715】

同様にして、E x F - 4 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.45μmであった。E x F - 2 は欧州特許出願公開（EP）第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は0.06μmであった。

【0716】

E x F - 6 の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を18%含むE x F - 6 のウェットケーキ2800gに4000gの水及びW-2の3%溶液を376g加えて攪拌し、E x F - 6 の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒

径0.5 mmのジルコニアビーズを1700mL充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.5 L/minで8時間粉碎した。

【0717】

【表3】

表3 第14層（高感度青感性層）の構成表

試料 No.	乳剤	高沸点 有機溶媒	界面 活性剤	カプラー	備 考
101	Em-A 1	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
102	Em-A 2	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
103	Em-A 2	S-1	A-1	ExY-6	本発明 (請求項2、3)
104	Em-A 2	S-37	A-1	ExY-6	本発明 (請求項2、3)
105	Em-A 2	HBS-1	W-4	II-12	本発明 (請求項1)
106	Em-A 2	HBS-1	W-4	II-106	本発明 (請求項1)
107	Em-A 2	HBS-1	W-4	II-12、II-106	本発明 (請求項1)
108	Em-A 2	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
109	Em-A 3	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
110	Em-A 4	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
111	Em-A 4	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
112	Em-A 5	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
113	Em-A 6	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
114	Em-A 6	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
115	Em-A 7	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
116	Em-A 8	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
117	Em-A 8	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
118	Em-A 9	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
119	Em-A 10	HBS-1	W-4	ExY-6	比較例
120	Em-A 10	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)

【0718】

【表4】

表4 第11層(高感度緑感性層)の構成表

試料 No.	乳剤	高沸点 有機溶媒	界面 活性剤	カブーラ-	備 考
201	Em-P1	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
202	Em-P2	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
203	Em-P2	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
204	Em-P3	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
205	Em-P4	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
206	Em-P4	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
207	Em-P5	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
208	Em-P6	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
209	Em-P6	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
210	Em-P7	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
211	Em-P8	HBS-1	W-4	ExY-5	比較例
212	Em-P8	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)

【0719】

【表5】

表5 第6層(高感度赤感性層)の構成表

試料No.	乳剤	高沸点 有機溶媒	界面 活性剤	カプラー	備考
301	Em-J 1	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
302	Em-J 2	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
303	Em-J 2	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1、2、3)
304	Em-J 3	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
305	Em-J 4	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
306	Em-J 5	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
307	Em-J 6	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
308	Em-J 7	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
309	Em-J 8	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
310	Em-J 9	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
311	Em-J10	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
312	Em-J11	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
313	Em-J12	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
314	Em-J10	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1~5)
315	Em-J13	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
316	Em-J14	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
317	Em-J15	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
318	Em-J15	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1~5)
319	Em-J16	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
320	Em-J17	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
321	Em-J18	HBS-1	W-4		本発明 (請求項4、5)
322	Em-J18	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1~5)
323	Em-J19	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
324	Em-J20	HBS-1	W-4	ExC-6	比較例
325	Em-J21	HBS-1	W-4	ExC-6	本発明 (請求項4、5)
326	Em-J21	S-1	A-1	II-12、II-106	本発明 (請求項1~5)

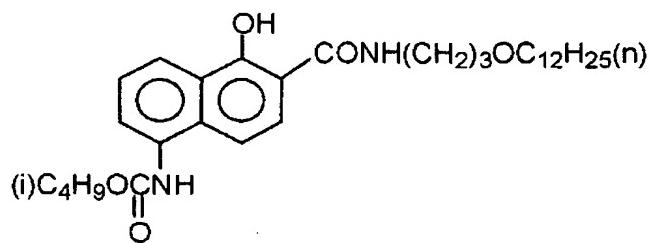
【0720】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

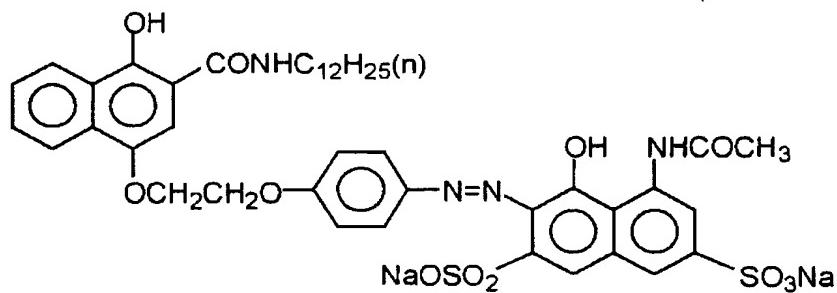
【0721】

【化181】

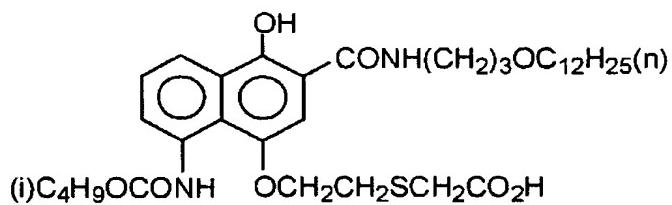
ExC-1



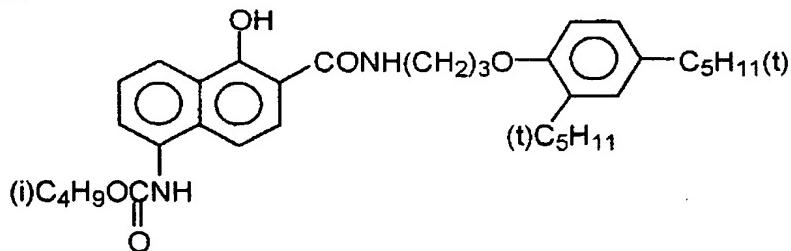
ExC-2



ExC-3



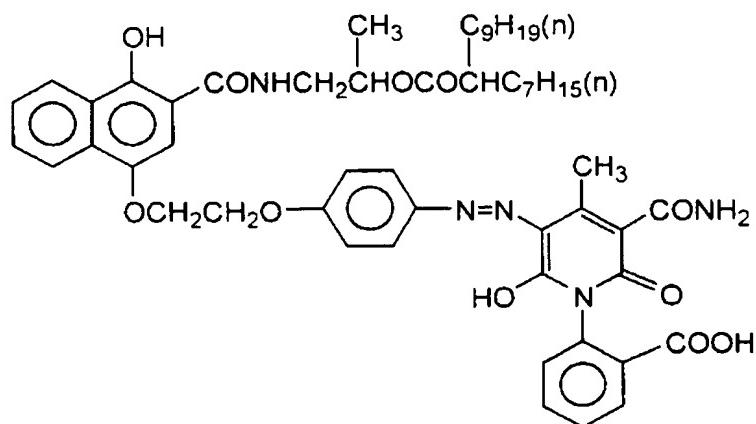
ExC-4



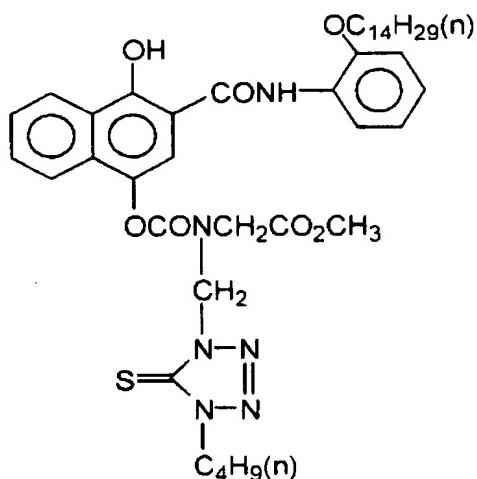
【0722】

【化182】

ExC-5



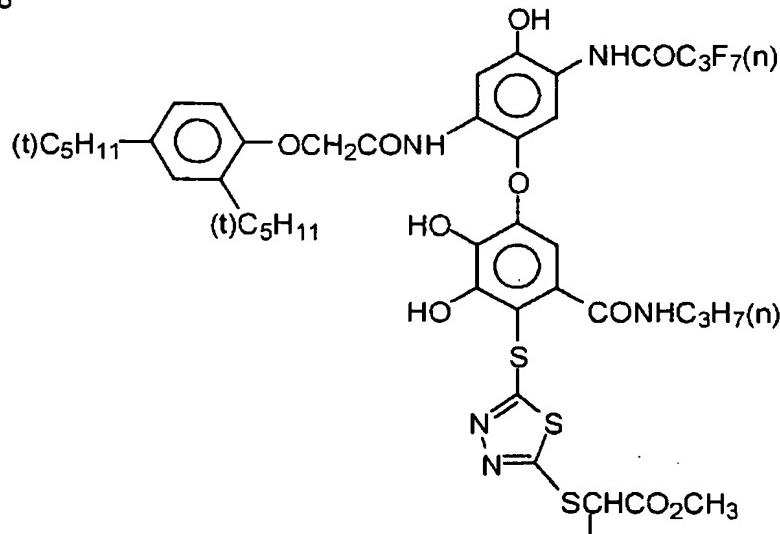
ExC-6



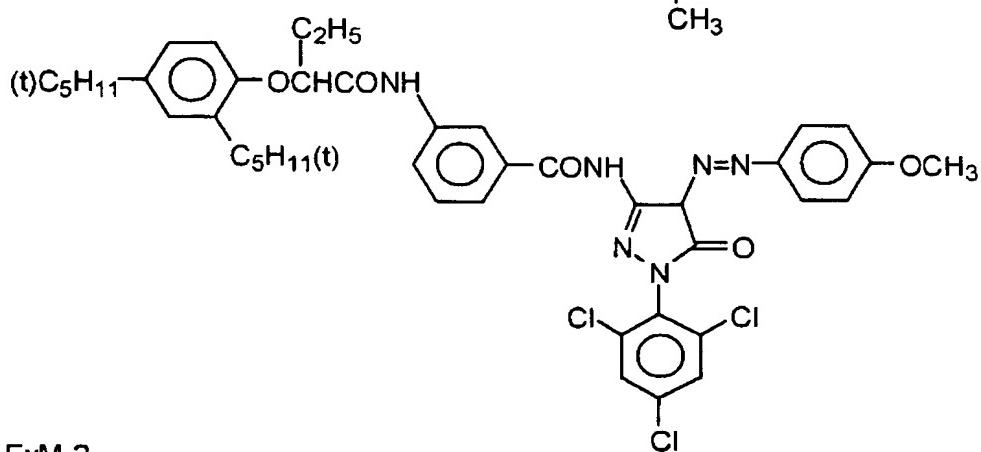
【0723】

【化183】

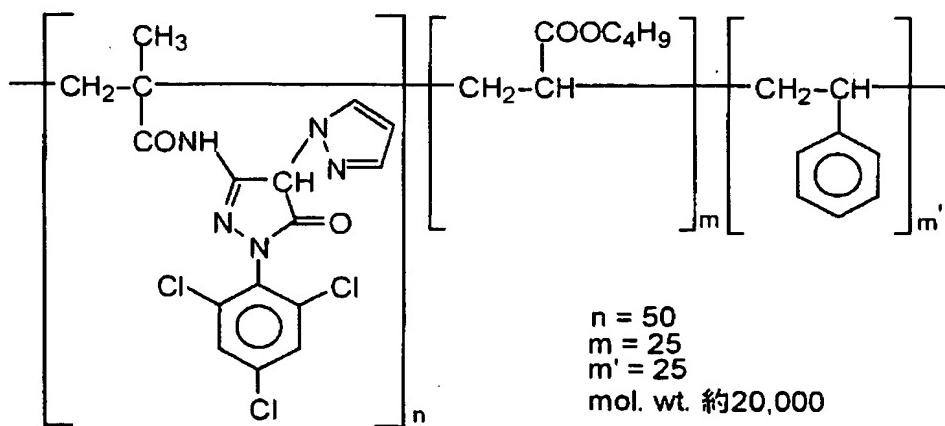
ExC-8



ExM-1



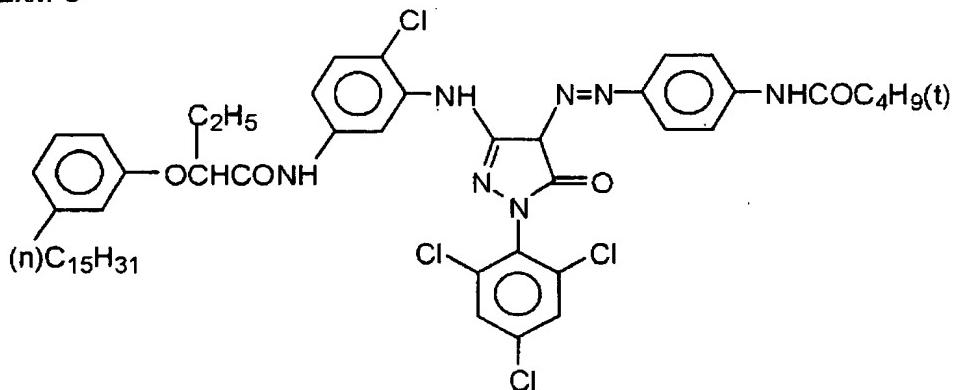
ExM-2



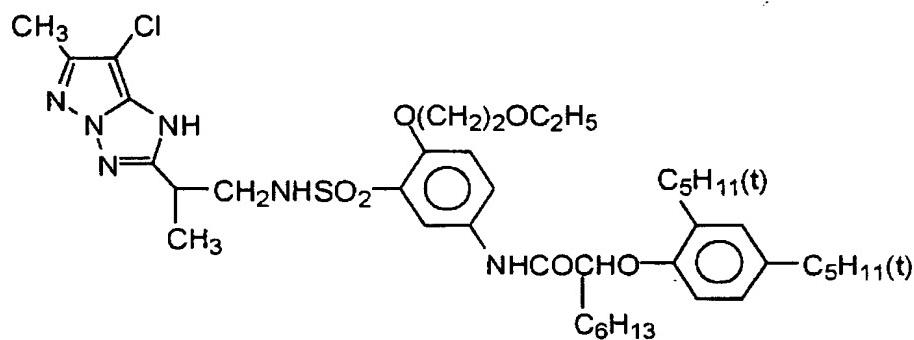
【0724】

【化184】

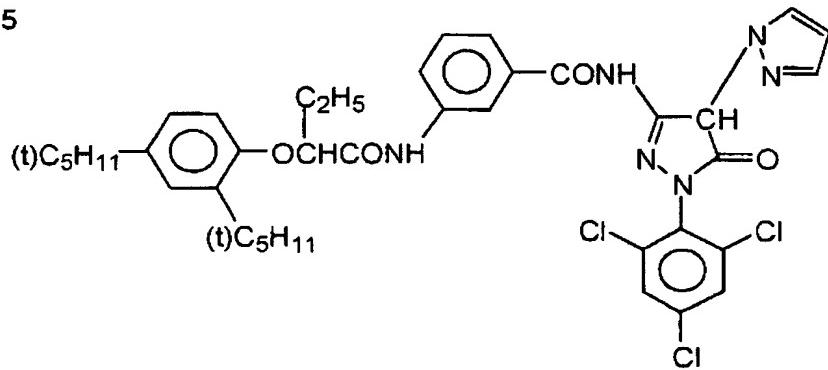
ExM-3



ExM-4



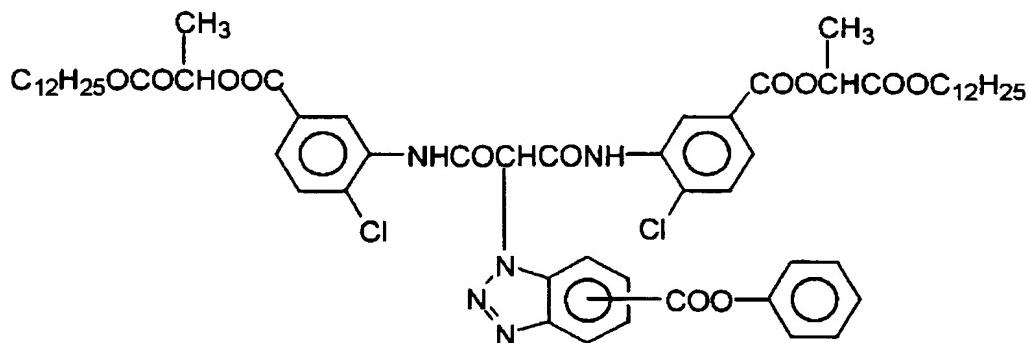
ExM-5



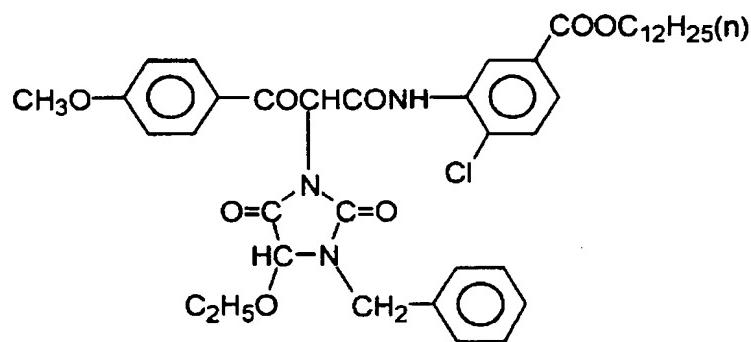
【0725】

【化185】

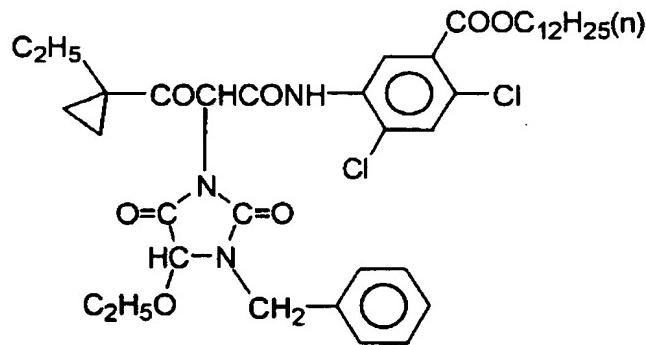
ExY-1



ExY-2



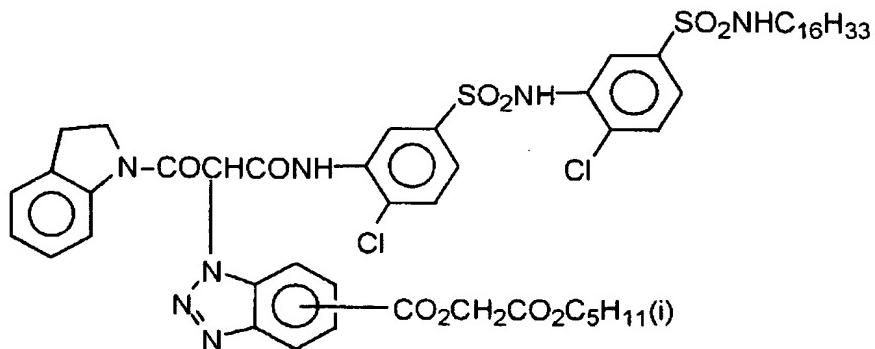
ExY-3



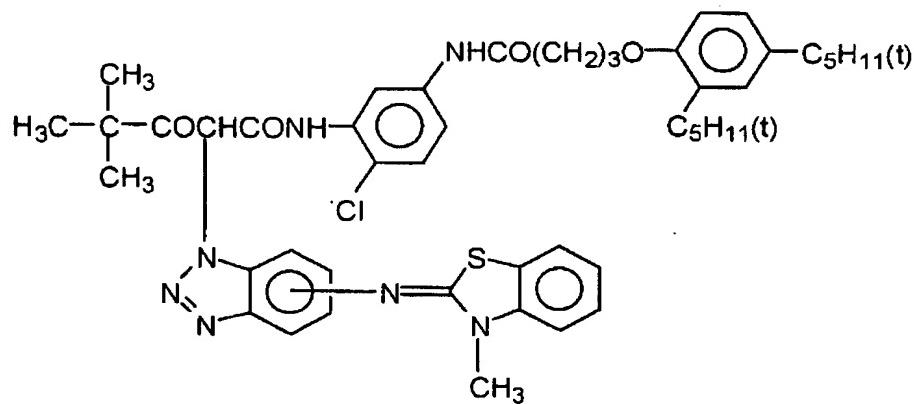
【0726】

【化 1 8 6】

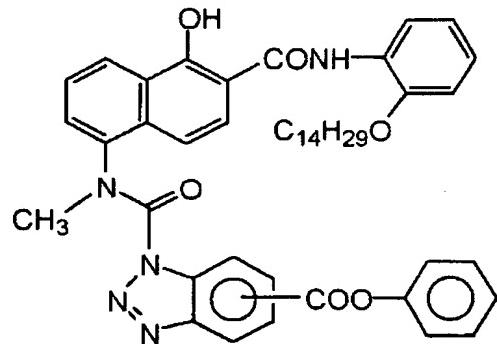
ExY-4



ExY-5



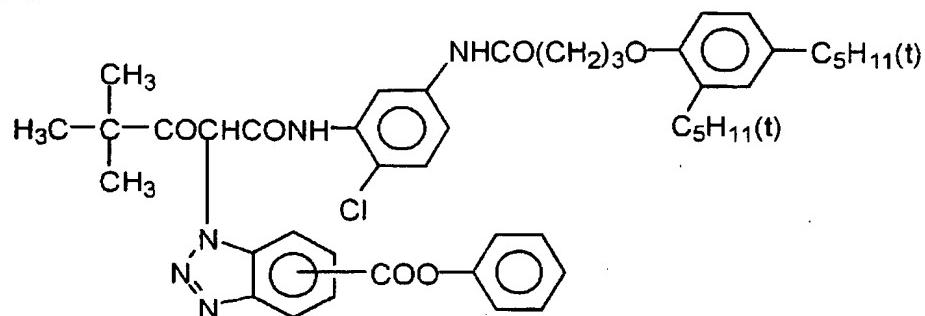
ExG-1



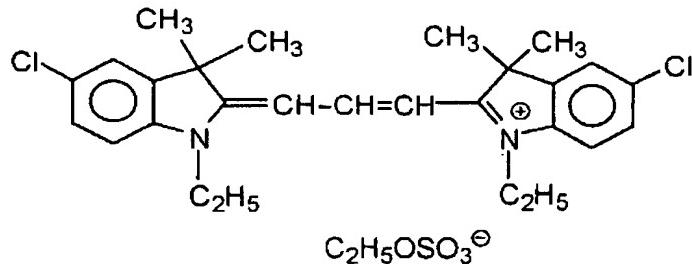
【0727】

【化187】

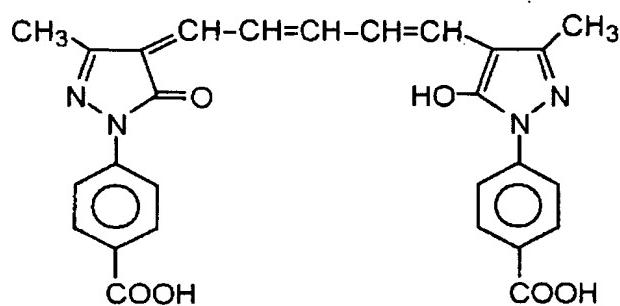
ExY-6



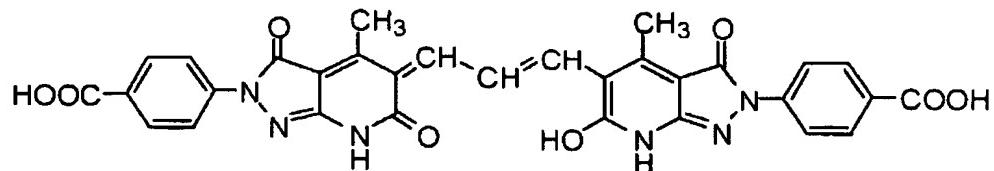
ExF-1



ExF-2



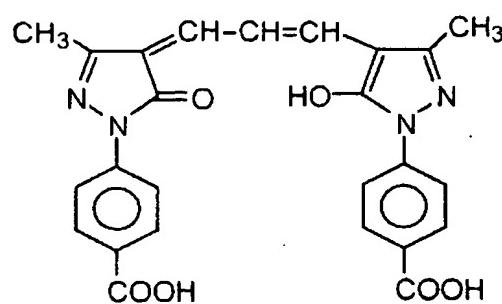
ExF-3



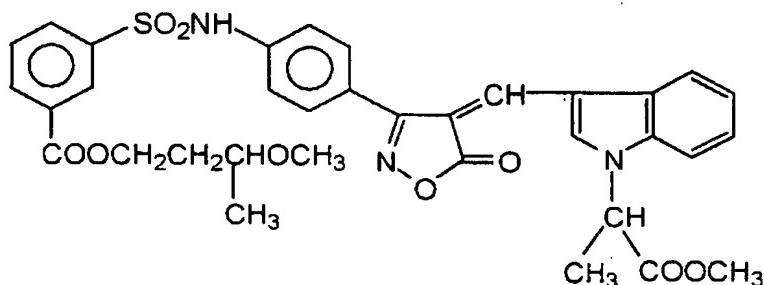
【0728】

【化188】

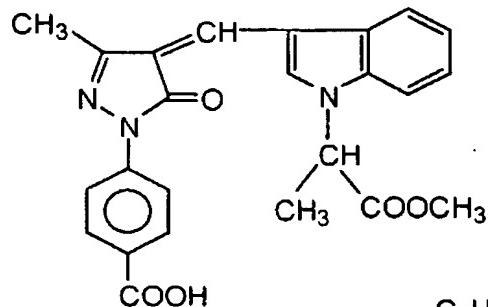
ExF-4



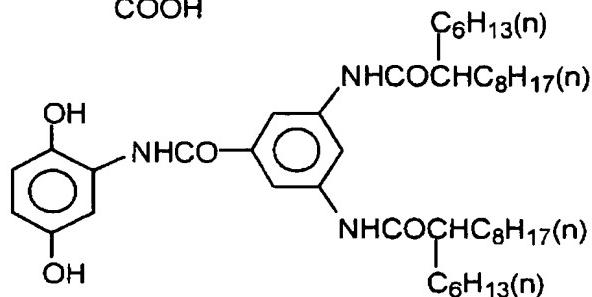
ExF-5



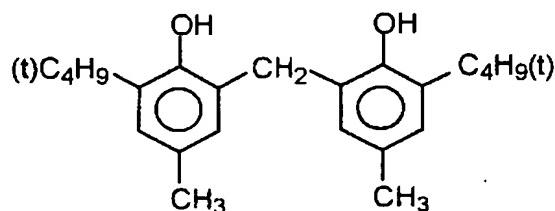
ExF-6



Cpd-1



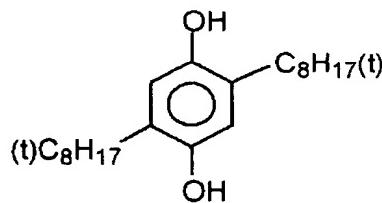
Cpd-2



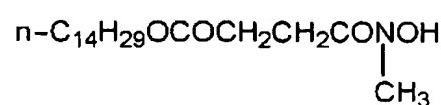
【0729】

【化189】

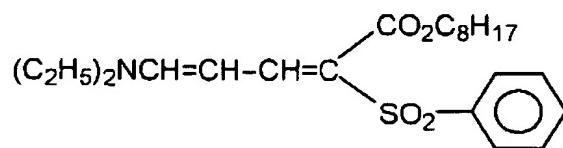
Cpd-3



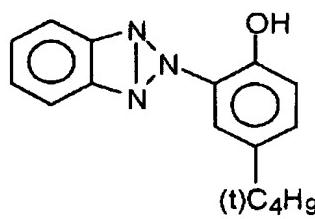
Cpd-4



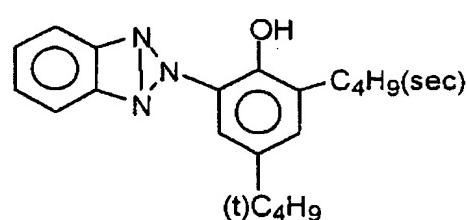
UV-1



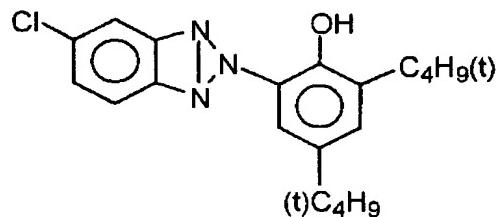
UV-2



UV-3



UV-4



【0730】

【化 190】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n-ブチルフタレート

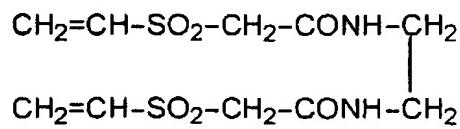
HBS-3 

HBS-4 トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート

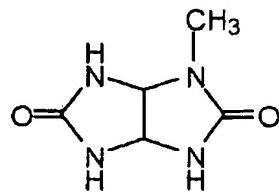
【0731】

【化191】

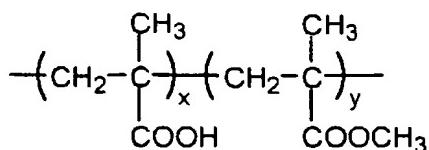
H-1



S-1

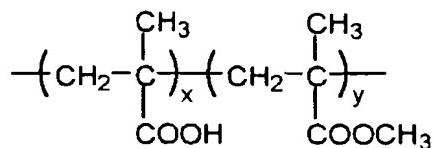


B-1

 $x/y=10/90$ (質量比)

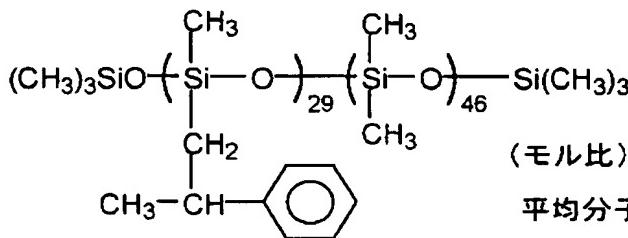
平均分子量：約35,000

B-2

 $x/y=40/60$ (質量比)

平均分子量：約20,000

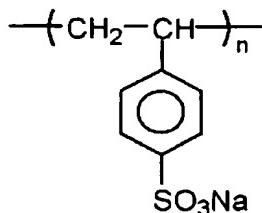
B-3



(モル比)

平均分子量：約8,000

B-4

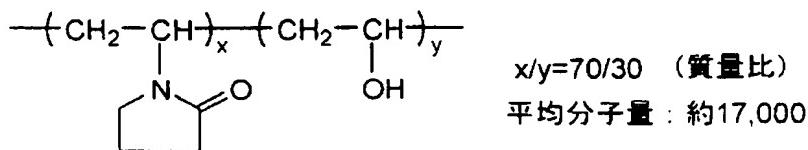


平均分子量：約750,000

【0732】

【化192】

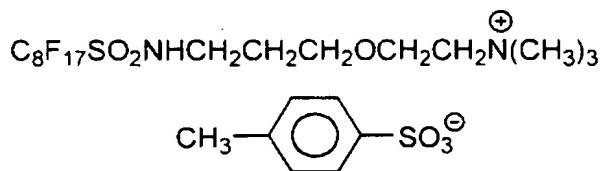
B-5



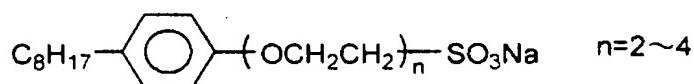
B-6



W-1



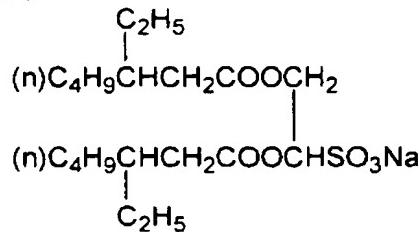
W-2



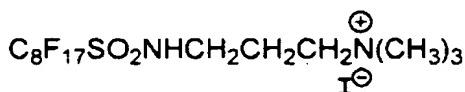
W-4



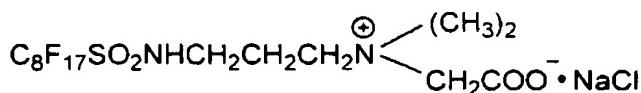
W-5



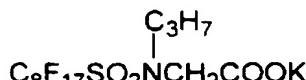
W-6



W-7



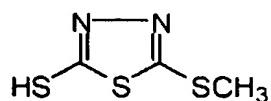
W-8



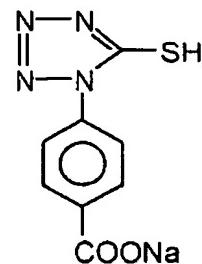
【0733】

【化193】

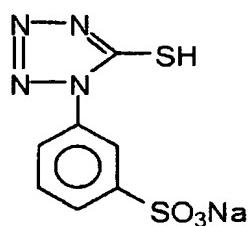
F-1



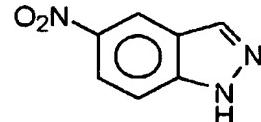
F-2



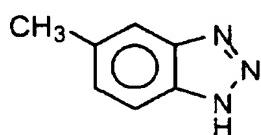
F-3



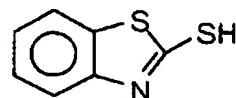
F-4



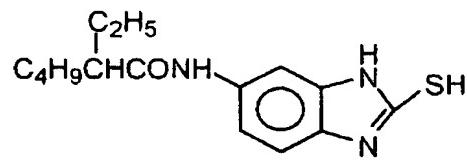
F-5



F-6



F-7



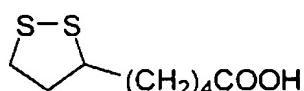
F-8



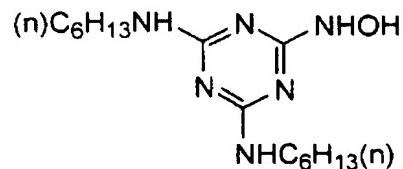
【0734】

【化194】

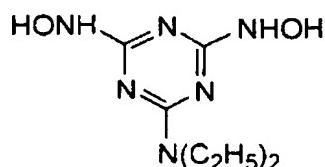
F-9



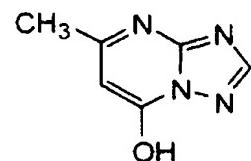
F-10



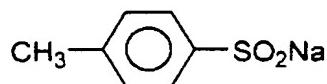
F-11



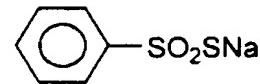
F-12



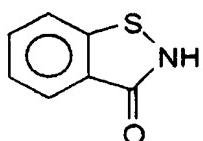
F-13



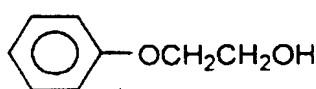
F-14



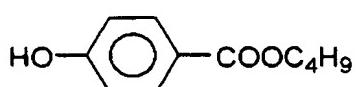
F-15



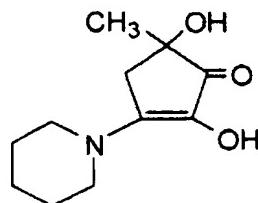
F-16



F-17



F-18



F-19



【0735】

試料の評価法は以下の通り。富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-

39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フィルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0736】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分5秒	37.8 ℃	20 mL	11.5 L
漂 白	50秒	38.0 ℃	5 mL	5 L
定着 (1)	50秒	38.0 ℃	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0 ℃	8 mL	5 L
水 洗	30秒	38.0 ℃	17 mL	3 L
安定 (1)	20秒	38.0 ℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0 ℃	15 mL	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0 ℃		

*補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり(24Ex. 1本相当)。

【0737】

安定液及び定着液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴(2)へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料35mm幅1.1m当たりそれぞれ2.5mL、2.0mL、2.0mLであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

上記処理機の開口面積は発色現像液で100cm²、漂白液で120cm²、その他の処理液は約100cm²であった。

【0738】

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
ジエチレントリアミン五酢酸	3. 0	3. 0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0. 3	0. 3
亜硫酸ナトリウム	3. 9	5. 3
炭酸カリウム	39. 0	39. 0
ジナトリウム-N, N-ビス(2-スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	1. 5	2. 0
臭化カリウム	1. 3	0. 3
沃化カリウム	1. 3 mg	-
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインден	0. 05	-
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4	3. 3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]		
アニリン硫酸塩	4. 5	6. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10. 05	10. 18。

【0739】

(漂白液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム一水塩	113	170
臭化アンモニウム	70	105
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	34	51
マレイン酸	28	42
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
pH [アンモニア水で調整]	4. 6	4. 0。

【0740】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95(容量比)混合液。

【0741】

(pH 6.8)

(定着 (2))	タンク液 (g)	補充液 (g)
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (750 g/L)	240mL	720 mL
イミダゾール	7	21
メタンチオスルホン酸アンモニウム	5	15
メタノスルフィン酸アンモニウム	10	30
エチレンジアミン四酢酸	13	39
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.4	7.45。

【0742】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/L以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/Lと硫酸ナトリウム150mg/Lを添加した。この液のpHは6.5~7.5の範囲にあった。

【0743】

(安定液)	タンク液、補充液共通	(単位g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム		0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル		0.2
(平均重合度10)		
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム		0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩		0.05
1,2,4-トリアゾール		1.3

1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-

イルメチル) ピペラジン 0.75

水を加えて 1.0 L

pH 8.5。

【0744】

試料101～120に対して前記処理を施した。処理済の試料を青色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。得られた結果を表6に示す。

【0745】

【表6】

表 6

試料 No.	青色フィルターでの 写真性能		備考
	感度	被り	
101	100	0.25	比較例
102	135	0.35	比較例
103	135	0.27	本発明
104	135	0.28	本発明
105	135	0.28	本発明
106	135	0.27	本発明
107	135	0.27	本発明
108	135	0.26	本発明
109	103	0.25	比較例
110	137	0.36	比較例
111	137	0.27	本発明
112	105	0.26	比較例
113	139	0.37	比較例
114	139	0.27	本発明
115	99	0.28	比較例
116	134	0.40	比較例
117	134	0.29	本発明
118	104	0.25	比較例
119	138	0.36	比較例
120	138	0.26	本発明

【0746】

試料201～203に対して前記処理を施した。処理済の試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。得られた結果を表7に示す。

【0747】

【表7】

表 7

試料 No.	緑色フィルターでの 写真性能		備考
	感度	被り	
201	100	0.27	比較例
202	156	0.40	比較例
203	155	0.29	本発明
204	103	0.26	比較例
205	158	0.39	比較例
206	158	0.29	本発明
207	99	0.29	比較例
208	154	0.41	比較例
209	154	0.31	本発明
210	105	0.28	比較例
211	160	0.40	比較例
212	159	0.29	本発明

【0748】

試料301～314に対して前記処理を施した。処理済の試料を赤色フィルターで濃度測定することにより写真性能の評価を行った。得られた結果を表8に示す。

【0749】

【表8】

表 8

試料 No.	赤色フィルターでの 写真性能		備考
	感度	被り	
301	100	0.27	比較例
302	158	0.41	比較例
303	158	0.29	本発明
304	118	0.28	比較例
305	125	0.27	比較例
306	128	0.26	比較例
307	124	0.25	比較例
308	116	0.26	比較例
309	172	0.41	本発明
310	178	0.40	本発明
311	180	0.42	本発明
312	176	0.41	本発明
313	169	0.40	本発明
314	177	0.27	本発明
315	103	0.28	比較例
316	160	0.40	比較例
317	178	0.40	本発明
318	177	0.29	本発明
319	99	0.30	比較例
320	158	0.42	比較例
321	175	0.41	本発明
322	176	0.31	本発明
323	105	0.28	比較例
324	163	0.40	比較例
325	181	0.40	本発明
326	180	0.29	本発明

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度でかつ被りの低いハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、式(I)の化合物と、現像主葉酸化体とのカップリング後に実質的に色素に寄与しない化合物を生成する式(II)又は(III)で表される写真性有用基放出化合物とを含むハロゲン化銀写真感光材料。式(I)： $(X)_k-(L)_m-(A-B)_n$ {Xはハロゲン化銀吸着基又は光吸収基; Lは2価の連結基; Aは電子供与基; Bは脱離基又は水素原子(酸化後脱離または脱プロトンされてラジカルA[·]を生成する); k, mは0～3の整数; nは1又は2。} 式(II)：COUP₁-B₁ {COUP₁はカプラー残基; B₁は写真性有用基又はその前駆体。} 一般式(III)：COUP₂-A-E-B₂ {COUP₂はカプラー残基; Eは求電子部位; AはCOUP₂と現像主葉酸化体とのカップリング生成物における現像主葉由来でカップリング位に直接結合した窒素原子とEとの分子内求核置換反応により4～8員の環形成を伴ってB₂を放出させ得る2価の連結基又は単結合; B₂は写真性有用基またはその前駆体}

【選択図】 なし

特願 2001-000800

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏名 富士写真フィルム株式会社